

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 MAI 1944.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES MAURAIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur l'obtention de la thyroxine marquée par le radioiode et son comportement dans l'organisme.* Note ⁽¹⁾ de MM. **FRÉDÉRIC JOLIOT**, **ROBERT COURRIER**, **ALAIN HOREAU** et **PIERRE SÛE**.

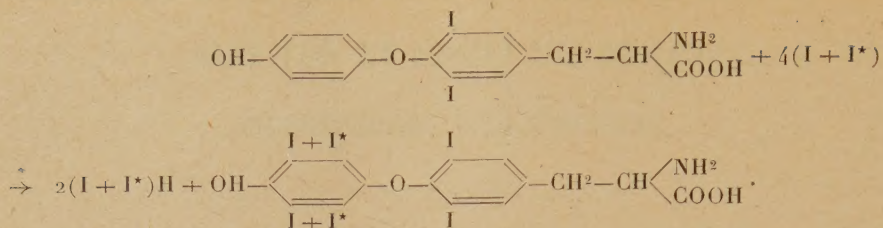
Nous avons appliqué la méthode des indicateurs radioactifs à l'endocrinologie en administrant à des animaux des hormones contenant des atomes radioactifs. La fixation de ces atomes à la place des atomes inactifs isotopes, dans les molécules étudiées, ne modifie en rien les propriétés physicochimiques et biologiques de celles-ci. Les molécules d'hormones ainsi marquées ne peuvent être discernées des autres qu'au moment où les atomes radioactifs qu'elles contiennent se désintègrent en émettant un rayonnement d'électrons. L'extrême sensibilité de la mesure de celui-ci permet de déceler des quantités très faibles de ces substances. La méthode a été largement utilisée d'une façon générale, ces dernières années, dans le domaine biologique. On a étudié, en particulier, le sort de l'iode radioactif introduit dans l'organisme ⁽²⁾. Dans cette Note, nous relaterons brièvement quelques résultats relatifs à la thyroxine marquée à l'aide de radioiode $^{131}_{53}\text{I}^*$ de période 8 jours. Ce radioélément est obtenu en irradiant le tellure à l'aide d'un faisceau de deutérons de 8 μA , 6,7 MeV, produit par le cyclotron du Collège de France. Le radioiode, après attaque du tellure, est extrait par distillation en ajoutant de l'iode inactif entraîneur. Le mélange d'iode actif et inactif, à l'état d'iodure, est employé pour préparer la thyroxine à partir de la diiodothyronine par une modification du procédé de Barger et Harrington ⁽³⁾, l'iode étant libéré extemporanément par le mélange iodure-

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} mai 1944.

⁽²⁾ LEBLOND et SÛE, *Am. J. Phys.*, **134**, 1941, p. 549; PERLMAN, CHAIKOFF et MORTON, *J. biol. Chem.*, **139**, 1941, p. 433; **140**, 1941, p. 603. Ces deux Mémoires fourniront la bibliographie.

⁽³⁾ *Bioch. Journ.*, **21**, 1927, p. 169.

iodate. La réaction est la suivante :



Dans une des expériences, la quantité de radioiode préparée est 5,5 μC ramenée à la fin de l'irradiation. Après synthèse de la thyroxine, 17 = 10^{-6} g de celle-ci présente une activité mesurée avec notre dispositif (tube Geiger-Muller numérateur) de 46 imp./min. ramenée à la même origine du temps.

Rappelons que des auteurs avaient déjà tenté de suivre le sort de l'hormone thyroïdienne introduite expérimentalement dans l'organisme, en essayant de déceler cette hormone à l'aide du test de la métamorphose des batraciens, ou par action sur le métabolisme de base, ou encore par le procédé chimique de Leland et Forster (1931). Le travail de Abelin et Vehren donnera la bibliographie à ce sujet (*). La méthode décrite ici, plus précise et permettant de déceler des quantités beaucoup plus faibles (moins de 0,1 de thyroxine) que les méthodes précédentes, apporte quelques résultats nouveaux.

La solution sodique de 12^{mg} environ de thyroxine marquée a été injectée dans la veine marginale de lapines gestantes au 15^e ou au 16^e jour de la grossesse. Les animaux ont été sacrifiés après 5 heures environ. On a mesuré la radioactivité dans le sang, les urines, la bile, la thyroïde, l'hypophyse et les embryons. Des comparaisons ont été faites avec des animaux choisis dans les mêmes conditions physiologiques et qui avaient reçu de la même manière de l'iodure de sodium contenant du radioiode. Dans certaines expériences l'iode ionique, la diiodotyrosine et la thyroxine ont été séparés dans les organes et les humeurs, selon la technique de Leland et Forster (5) modifiée par Blau (6), et dosés par la mesure de la radioactivité de l'iode.

Dans le tableau ci-contre, nous donnons, à titre d'exemple, les résultats obtenus dans une expérience. Les valeurs numériques d'iode ionique, de diiodotyrosine et de thyroxine sont exprimées en γ de chacune de ces substances par gramme de tissus frais. Les nombres donnés pour les fœtus correspondent à la totalité des substances dosées.

(*) *Arch. intern. Pharmacodyn. et therap.*, 64, 1940, pp. 156-170.

(5) LELAND et FORSTER, *J. Biol. Chem.*, 95, 1932, p. 165.

(6) BLAU, *J. Biol. Chem.*, 95, 1932, p. 165.

Iodure de sodium.
Injecté : 11^{mg},7 en iode.
Poids de la lapine : 5250^g.

	Iode ionique.	Diiodo- tyrosine.	Thyro- xine.
Urine.....	13,4	10	0,1
Thyroïde...	312,5	59	2,9
12 fœtus....	7,2	7	1,1
Sang.....	2,3	2,5	0,2

Thyroxine.
Injecté : 7^{mg},8 en iode.
Poids de la lapine : 3340^g.

	Iode ionique.	Diiodo- tyrosine.	Thyro- xine.
Urine.....	5,6	8,3	8,25
Thyroïde...	20,9	8,5	1,7
7 fœtus....	0,23	0,35	0,45
Sang.....	0,42	0,5	1,5

De l'ensemble de nos résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

La thyroxine est beaucoup plus facilement éliminée par la bile que l'iode ionique. Les quantités d'iode par gramme de bile ont été dans certains cas 50 fois plus grandes pour la thyroxine que pour l'iodure. On remarque qu'après 5 heures, l'animal excrète déjà dans l'urine de la thyroxine et de la diiodotyrosine élaborées avec l'iode ionique radioactif injecté.

Dans la thyroïde on trouve beaucoup plus d'iode fixé après administration de l'iodure qu'après celle de la thyroxine. Il semble que la thyroxine injectée soit incapable de pénétrer dans la glande thyroïde.

Vers le milieu de la gestation, l'iode ionique traverse plus facilement le placenta que la thyroxine. Celle-ci passe sans doute lentement à cette date.

La répartition de l'iodure et de l'hormone dans le sang est très différente ; le premier se trouve en quantité semblable dans le plasma et les globules, la seconde est abondante dans le plasma et ne pénètre sans doute pas dans les globules. La disparition de ces deux substances du sang est très importante en 5 heures.

La thyroxine pénètre plus facilement dans l'hypophyse que l'iode ionique. En effet, dans le cas de l'injection d'iodure de sodium, on trouve dans deux expériences, 27,75 d'iode par gramme d'hypophyse pour 47,98 d'iode par gramme de sang et 07,64 pour 37,35. Dans le cas d'injection de thyroxine, on trouve 67,85 d'iode total par gramme d'hypophyse pour 87,35 d'iode total par gramme de sang et 37,88 pour 37,95.

En conclusion, l'organisme élimine plus intensément l'iode hormonal administré que l'iode ionique. Une fraction de ce dernier est très vite utilisée à la synthèse des substances thyroïdiennes. La répartition des deux formes d'iode dans le sang (globules, plasma) est très différente. D'autre part une partie notable de la thyroxine administrée est dissociée dans l'organisme, comme le prouve la formation de diiodotyrosine et d'iode ionique.

La thyroxine injectée pénètre à la fois dans la thyroïde et dans l'hypophyse, et cette double pénétration peut expliquer la mise au repos de la glande endocrine par l'hormone correspondante. Nous apportons enfin une contribution préliminaire à la traversée placentaire des hormones.

CHIMIE PATHOLOGIQUE. — *Étude sur le pouvoir métastasant des tumeurs provoquées par les hydrocarbures cancérigènes.* Note de MM. **GUSTAVE ROUSSY**, **MAURICE** et **PAUL GUÉRIN**.

La dose des hydrocarbures cancérigènes paraît intervenir dans le déterminisme des métastases : alors qu'avec de faibles doses les métastases sont rares dans les tumeurs provoquées, avec de fortes doses elles deviennent plus fréquentes et présentent des localisations nouvelles. Ce fait fut établi par deux d'entre nous avec Oberling ⁽¹⁾ dès 1939. Certains auteurs ont signalé également l'apparition de métastases avec l'emploi de fortes doses de benzopyrène chez le rat (V. Bisceglie) ⁽²⁾, chez le lapin (J. Klinké) ⁽³⁾ et même chez le cobaye (L. Halberstaedter) ⁽⁴⁾. Mais le mécanisme de cette action favorisante sur la production des métastases n'avait pas été précisé : celles-ci se développaient-elles à la faveur d'une diminution de la résistance organique sous l'influence de l'action toxique des hautes doses du produit cancérigène, ou bien étaient-elles la conséquence de la création d'une race cellulaire tumorale particulièrement agressive ? — Si le fait correspond, en réalité, à une propriété intrinsèque de la cellule cancérisée, on peut penser que ce pouvoir métastasant se maintiendra et se manifestera au cours des transplantations en série de tumeur provoquée. C'est ce que nous avons essayé de vérifier sur de nouvelles séries expérimentales.

Dans une première série, nous avons injecté sous la peau de 10 rats de 8 mois 1^{cm³} d'une solution huileuse de benzopyrène à 20 ‰ : 8 tumeurs se développèrent, dont l'une, un sarcome fuso-histiocytaire, atteignait, au 6^e mois, la grosseur d'une prune et s'accompagnait de métastases dans les ganglions iliaques, les poumons et le médiastin. Cette tumeur greffée à 10 rats donna trois sarcomes, mais sans aucune métastase. La transplantation fut continuée cependant avec une des tumeurs, qui donna encore trois tumeurs sans métastase. L'une d'elles, greffée sur un 3^e passage, donna seulement deux tumeurs, toujours sans métastase : l'une se développa mal et l'autre finit par régresser, si bien que le 4^e passage échoua.

Dans une seconde série, nous avons fait, à 8 rats de 8 mois, une seule injection de 1^{cm³} d'une solution huileuse à 20 ‰ de méthylcholanthrène, pour varier la nature de l'hydrocarbure cancérigène. Nous avons obtenu des tumeurs chez tous les animaux, sauf chez un rat, mort prématurément : deux d'entre elles, qui entraînèrent la mort des animaux au cours du 7^e mois, s'accompagnaient de métastases.

L'une de ces tumeurs était un sarcome fusiforme de 40^e ayant métastasé dans

⁽¹⁾ *Bull. Assoc. fr. du Cancer*, 28, II, 1939.

⁽²⁾ *Boll. Soc. Med. Chir. Catania*, 5, I, 1937, pp. 24-33.

⁽³⁾ *Zeits. f. Krebsf.*, 47, V, 1938, pp. 341-347.

⁽⁴⁾ *Am. J. of Cancer*, 38, III, 1940, pp. 350-358.

les ganglions axillaires et para-rénaux. Greffée à 10 rats, elle donna deux tumeurs, sans métastase; aussi la transplantation fut-elle suspendue. Il nous semblait donc vraisemblable que la production des métastases, observées avec l'emploi de fortes doses d'hydrocarbures cancérigènes, n'était pas la résultante d'une souche cellulaire particulièrement virulente, mais bien plutôt la conséquence de la défaillance de l'organisme dans sa résistance, du fait de l'intoxication générale. Or l'observation des faits ultérieurs vint renverser cette conception.

La seconde tumeur, qui était aussi un sarcome fuso-histiocytaire de 70^e avec métastases pulmonaires, se comporta différemment. Au cours de sa transplantation en série, pendant quatre passages sur une cinquantaine de rats, elle donna onze tumeurs, toutes accompagnées, sauf deux, de métastases ganglionnaires. Les animaux greffés n'étant plus soumis à l'action toxique des hydrocarbures cancérigènes, la quasi-constance des métastases ne pouvait s'expliquer que par une propriété spéciale de la tumeur transplantée, dont la cellule sarcomateuse avait acquis un fort pouvoir métastasiant.

Pour confirmer le fait nous avons entrepris une série d'expériences nouvelles en apportant des modifications dans la technique sur deux points particuliers : l'emploi d'une dose faible pour éliminer le facteur toxicité et le choix d'un autre lieu d'injection pour éliminer l'influence d'un facteur tissulaire local. Ainsi nous avons fait, à 10 rats, une injection de 1/10 de cm³ d'une solution huileuse à 20 ‰ de benzopyrène dans la cavité orbitaire. Parmi les tumeurs obtenues se trouvait un sarcome histiocytaire fusiforme développé au 4^e mois et donnant des métastases ganglionnaires et pulmonaires. Nous l'avons transplanté jusqu'au 12^e passage et, sur 80 rats greffés, nous avons observé 48 tumeurs, toutes, sauf 4, accompagnées de métastases ganglionnaires, parfois pulmonaires. C'est là une nouvelle démonstration de la formation d'une race cellulaire tumorale douée d'un potentiel métastatique élevé. Mais la formation d'une telle propriété cellulaire n'est pas liée exclusivement aux fortes doses de produits cancérigènes, puisque ici nous l'observons avec l'emploi d'une dose moyenne de 2^{mg} de benzopyrène. Ce fait, en tous cas, nous permet d'éliminer l'argument de la diminution de résistance de l'organisme sous l'influence de la toxicité, puisqu'elle ne peut être invoquée ici.

D'ailleurs cette notion de souche tumorale à pouvoir métastasiant élevé était connue déjà, en ce qui concerne les tumeurs greffées : un épithélioma, dérivé d'un cancer utérin chez le rat (⁵) entretenu depuis plus de 10 ans à l'Institut du Cancer, donne des métastases ganglionnaires presque constantes.

En résumé nous croyons avoir démontré, à l'appui les expériences ci-dessus rapportées, en particulier par la transplantation des tumeurs provoquées s'accompagnant de métastases, que la proportion plus élevée d'animaux

(⁵) M. et P. GUÉRIN, *Bull. Assoc. fr. du Cancer*, 28, VI, 1934, pp. 632-646.

porteurs de métastases avec l'emploi des fortes doses d'hydrocarbures cancérogènes était due, avant tout, à la production de tumeur douée d'une virulence spéciale se traduisant par un pouvoir métastasant marqué. C'est là une constatation d'une haute portée biologique, puisqu'elle établit une relation entre le pouvoir de malignité de la cellule cancérisée et l'intensité d'action du corps cancérogène.

M. **LÉON GUILLET** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage intitulé *Les techniques de la Métallurgie*, qu'il vient de publier dans la collection *Que sais-je?*

CORRESPONDANCE.

M. le **PRO-RECTEUR DE L'INSTITUT CATHOLIQUE** invite les Membres de l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu le samedi 27 mai, à l'occasion du centenaire de la naissance d'ÉDOUARD BRANLY. M. **MAURICE DE BROGLIE** y prendra la parole.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

ANDRÉ LWOFF. *L'Évolution physiologique. Étude des pertes de fonctions chez les Microorganismes* (présenté par M. Maurice Caullery).

ROBERT GÉRARD. *Les chemins divers de la connaissance*. Préface de M. **PAUL VALÉRY**.

M. **ROBERT COURRIER** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Anatomie et Zoologie, par la mort de M. *Louis Bouvier*.

M. **PAUL LACOMBE** adresse un rapport relatif à l'emploi de la subvention qui lui a été accordée sur la *Fondation Le Chatelier* en 1941.

ALGÈBRE TOPOLOGIQUE. — *Sur la complétion des groupes topologiques*.

Note de M. **JEAN DIEUDONNÉ**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Dans ses *Éléments de Mathématique* ⁽¹⁾, M. N. Bourbaki signale comme non résolue la question de l'existence de groupes topologiques *qui ne peuvent être complétés*, c'est-à-dire, de façon précise, qui ne sont pas isomorphes à un sous-

⁽¹⁾ *Topologie générale*, Chap. III, p. 28 (*Actual. Scient. et Ind.*, 916, Paris, 1942). Nous utilisons dans ce qui suit les notations et la terminologie de cet Ouvrage.

groupe d'un groupe complet. Nous allons donner ci-dessous deux exemples simples de tels groupes topologiques.

Désignons par I l'intervalle compact $0 \leq x \leq 1$, par G le groupe des homéomorphismes de I sur lui-même (c'est-à-dire les applications continues et strictement monotones de I sur lui-même); si u et v sont deux de ces homéomorphismes, uv désignera l'homéomorphisme composé $x \rightarrow u[v(x)]$, u^{-1} l'homéomorphisme réciproque de u . Munissons G de la topologie de la *convergence uniforme* sur I , ou, ce qui revient au même, de la topologie définie par la métrique $\|u - v\| = \sup_{x \in I} |u(x) - v(x)|$; il est bien connu, et facile à démontrer, que cette topologie est *compatible* ⁽²⁾ avec la structure de groupe de G . En outre, la structure uniforme définie sur G par la métrique précédente est identique à la structure uniforme *droite* du groupe topologique G ; car la relation $|u(x) - v(x)| \leq \varepsilon$ pour tout $x \in I$ est équivalente à $|uv^{-1}(x) - x| \leq \varepsilon$ pour tout $x \in I$, puisque v est un homéomorphisme de I sur lui-même.

Désignons maintenant par u_n l'homéomorphisme égal à 0 pour $x = 0$, à 1 pour $x = 1$, à $1/n$ pour $x = 1/2$, et linéaire pour $0 \leq x \leq 1/2$ et pour $1/2 \leq x \leq 1$. Il est clair que la suite (u_n) converge uniformément dans I , donc est une suite de Cauchy pour la structure uniforme droite de G . Mais la suite (u_n^{-1}) ne converge pas uniformément dans I (car elle converge *simplement* vers une fonction discontinue au point $x = 0$), donc n'est pas une suite de Cauchy pour la structure uniforme droite de G , ce qui prouve ⁽³⁾ que G ne peut être complété.

2. Comme deuxième exemple, considérons le groupe G des permutations de l'ensemble N des entiers ≥ 0 ; ces permutations peuvent aussi être envisagées comme les *isométries* de l'espace métrique N obtenu en prenant la distance de deux entiers distincts égale à 1. Munissons G de la structure uniforme de la *convergence simple*; à toute partie finie F de N , on fait correspondre dans G l'entourage formé des couples de permutations u, v telles que $u(x) = v(x)$ pour $x \in F$; on notera que ces entourages sont en infinité dénombrable, et par suite que la structure uniforme correspondante est *métrisable* ⁽⁴⁾. On vérifie immédiatement que la topologie ainsi définie sur G est compatible avec la structure de groupe de G . En outre, la structure uniforme définie ci-dessus est ici la structure uniforme *gauche* du groupe topologique G , car la relation $u(x) = v(x)$ pour $x \in F$ équivaut à $u^{-1}v(x) = x$ pour $x \in F$.

Soit alors u_n la permutation de N telle que $u_n(x) = x + 1$ pour $0 \leq x \leq n$, $u_n(n+1) = 0$, $u_n(x) = x$ pour $x > n+1$; il est immédiat que la suite (u_n) converge simplement dans N , donc est suite de Cauchy pour la structure uniforme gauche de G ; mais comme $u_n^{-1}(0) = n+1$, la suite (u_n^{-1}) ne converge pas

⁽²⁾ N. BOURBAKI, *op. cit.*, p. 1.

⁽³⁾ N. BOURBAKI, *op. cit.*, p. 28.

⁽⁴⁾ A. WEIL, *Actual. Scient. et Ind.*, 551, Paris, 1937, p. 16.

simplement, donc n'est pas une suite de Cauchy pour la structure uniforme gauche de G , ce qui montre que G ne peut être complété.

L'intérêt de ce dernier exemple est de montrer que même un groupe d'isométries d'un espace métrique n'admet pas nécessairement de complété; *a fortiori* il ne suffit pas de supposer que le groupe est formé d'homéomorphismes *également continus* (ni même également uniformément continus). Vu la simplicité des exemples qui précèdent, il semble d'ailleurs que l'existence du complété d'un groupe d'homéomorphismes soit liée à des conditions très restrictives, entraînant par exemple l'identité des deux structures uniformes du groupe, ou leur identité dans un voisinage de l'élément neutre ⁽⁵⁾.

ÉLASTICITÉ. — *Équilibre de cohésion d'un solide réel.*

Note ⁽¹⁾ de M. CHARLES PLATRIER, présentée par M. Albert Caquot.

Il est impossible de réaliser physiquement un solide élastique homogène isotrope en état d'équilibre isotherme naturel, c'est-à-dire sans tension intérieure; un tel solide élastique serait sans cohésion. Tout solide réel est toujours sous tension. Considérons cette tension comme la somme de deux termes : la tension de cohésion, conséquence de la tension superficielle, laquelle exerce une sorte de frottement du volume élastique (V) considéré, et la tension de contrainte, la seule généralement en cause dans la théorie classique de l'élasticité.

Admettons qu'à l'une et à l'autre correspondent des états d'équilibre peu déformés, obtenus à partir d'un état naturel virtuel. En vertu de la superposition des petites déformations, il suffit, dans une première approximation, d'étudier l'état de tension de cohésion pour compléter l'étude classique des équilibres élastiques. C'est l'ordre de difficulté de ce problème qui fait l'objet de la présente Note.

Pour le définir, considérons, dans le volume (V), un volume (v) compris entre la surface (S) qui limite (V) et la surface (S') parallèle à (S) à une distance (ε) infiniment petite, égale au rayon d'action moléculaire, et supposons que, dans le domaine (v), les forces unitaires (\bar{F}) de masse, dues aux attractions moléculaires réalisant la cohésion, soient très grandes de l'ordre de $(1/\varepsilon)$.

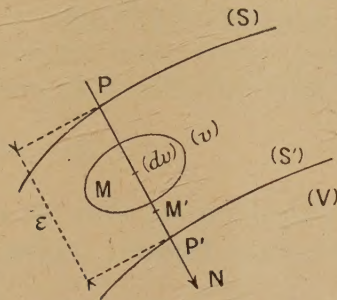
Soit, autour du point $M(x_1, x_2, x_3)$ de la région (v) infiniment petite, un volume (d^2v) qu'on peut considérer comme un volume différentiel second ($d^2v = d^2V$) [de dimensions linéaires infiniment petites par rapport à (ε), c'est-à-dire de l'ordre de (ε^2) par exemple].

La méthode classique de l'équilibre d'un tétraèdre de volume (d^2v) permet d'établir que la tension sur une surface différentielle seconde ($d^2\sigma$) [de dimen-

⁽⁵⁾ Cf. A. WEIL, *Actual. Scient. et Ind.*, 869, Paris, 1940, p. 131.

⁽¹⁾ Séance du 12 avril 1944.

sions linéaires de l'ordre de (ε^2) , élément orienté par un vecteur unité $(\overline{\text{PN}})$ de coordonnées $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$, est $[(\overline{\text{T}} \cdot \overline{\text{PN}}) d^2 \sigma]$ en désignant par $(\overline{\text{T}})$ un tenseur tension unitaire du second ordre, et, d'autre part, l'équilibre d'un volume



infinitiment petit (dv) de forme quelconque donne, en vertu de la formule d'Ostrogradsky,

$$\operatorname{div} \overline{\text{T}} + \rho \overline{\text{F}} = 0, \quad \text{avec } (\overline{\text{T}}) \text{ symétrique droit,}$$

si bien que les dérivées partielles des coordonnées de $\overline{\text{T}}$, savoir $(\partial T_{ij} / \partial x_s)$, sont infiniment grandes de l'ordre de $(1/\varepsilon)$ comme $(\overline{\text{F}})$. Supposons que $\overline{\text{PN}}$ normale à S en (P) rencontre (S') en (P') . Considérons en (M) et (M') [points voisins sur $(\overline{\text{PP}}')$, distants de la longueur différentielle seconde $(d^2 \lambda)$], deux éléments d'aires parallèles, identiques, de surface $(d^2 \sigma)$, orientée par $(\overline{\text{PN}})$. La différence des tensions sur ces deux éléments est $[(d\overline{\text{T}} \cdot \overline{\text{PN}}) d^2 \sigma]$. Il en résulte que la différence des tensions, sur les éléments $(d^2 \sigma)$ en (P) et (P') appartenant respectivement aux surfaces (S) et (S') , est $(\Delta \overline{\text{T}} \cdot d^2 \sigma)$, avec

$$\Delta \overline{\text{T}} = \int_0^\varepsilon (d\overline{\text{T}} \cdot \overline{\text{PN}}) = \int_0^\varepsilon (\operatorname{grad} \overline{\text{T}} \cdot \overline{\text{PN}}) \cdot \overline{\text{PN}} \cdot d^2 \lambda = \left\{ \left[\int_0^\varepsilon \operatorname{grad} \overline{\text{T}} \cdot d^2 \lambda \right] \overline{\text{PN}} \right\} \overline{\text{PN}}.$$

Désignons alors par $(\overline{\overline{\Theta}})$ le tenseur du 3^e ordre [de coordonnées finies (Θ_{ijk})] symétrique droit par rapport à ses deux premiers indices $\left[\overline{\overline{\Theta}} = \int_0^\varepsilon \operatorname{grad} \overline{\text{T}} \cdot d^2 \lambda \right]$. Nous pouvons écrire symboliquement

$$(1) \quad \Delta \overline{\text{T}} = (\overline{\overline{\Theta}} \cdot \overline{\text{PN}}) \overline{\text{PN}},$$

en convenant que cette égalité symbolique traduit

$$\Delta T_i = \sum_{\sigma_1 \tau} \Theta_{i\sigma_1 \tau} \alpha_{\sigma_1} \alpha_{\tau}.$$

On voit que la tension superficielle $(\Delta \overline{\text{T}})$ sur la surface limitant le volume (V) est définie [formule (1)] à l'aide d'un tenseur tension du 3^e ordre $(\overline{\overline{\Theta}})$ (une fois symétrique). L'équilibre de cohésion est donc celui du volume (V) initialement

à l'état naturel et soumis sur sa surface à la tension superficielle ($\Delta\bar{T}$). La détermination *du tenseur de cohésion* du 3^e ordre ($\bar{\Theta}$) [dix-huit coordonnées en chaque point de (S)], lequel dépend de la nature du milieu (V) et de la forme de (S), nécessite des observations physiques.

Dans la présente Note, nous avons voulu simplement, par la définition du tenseur de cohésion, fixer l'ordre de difficulté du problème de la cohésion d'un solide réel.

ÉLASTICITÉ. — *Représentation triangulaire du tenseur des contraintes en élasticité.* Note (1) de M. PAUL DUPONT, transmise par M. Joseph Pérès.

Quelques études en cours sur la plasticité m'amènent à proposer, pour la représentation des contraintes autour d'un point, un abaque triangulaire dont l'emploi me paraît plus simple, dans ces questions, que celui du diagramme bien connu de Mohr.

Le principe en est fort simple. Le tenseur des contraintes étant défini par son trièdre principal OXYZ et ses contraintes principales ν_1, ν_2, ν_3 (je suppose $\nu_2 < \nu_1 < \nu_3$), un élément de surface au point considéré du corps élastique étant repéré par le point P(X, Y, Z) que détermine sa normale sur la sphère unitaire, la transformation

$$\xi = a_0 X^2, \quad \eta = b_0 Y^2, \quad \zeta = c_0 Z^2$$

représente cette sphère sur un triangle $A_0 B_0 C_0$ de l'espace $O\xi\eta\zeta$. Les côtés du triangle sont les images des méridiens principaux de la sphère; les parallèles aux côtés du triangle sont de même les images des parallèles principaux de la sphère; enfin les droites passant par les sommets correspondent aux méridiens semi-principaux (passant par les axes X, Y ou Z). On reconnaîtra sans peine que les courbes d'équicontrainte normale n ou résultante R sont des droites parallèles, de sorte que deux échelles linéaires définissent les contraintes. Les lignes d'équicontrainte tangentielle ou les lignes d'isoinclinaison sont des paraboles.

Pratiquement il est commode de prendre a_0, b_0, c_0 égaux aux produits deux à deux des différences (positives) des contraintes principales :

$$\alpha_0 = (\nu_1 - \nu_2)(\nu_3 - \nu_1), \quad \dots,$$

et de considérer la projection du triangle sur le plan $O\xi\zeta$, soit BAC, rectangle en B. Je prends BC pour unité graphique et $BA = (\nu_1 - \nu_2)/(\nu_3 - \nu_2) = \cos^2 \psi_0$ est le seul paramètre de *forme* de la représentation. Dans ces conditions l'abscisse sur BC est $\cos^2 \varphi$, φ étant l'angle au centre d'un point sur le grand cercle $X=0$ de la sphère, comptée à partir de l'axe OZ; les abscisses sur AB et AC, ainsi

(1) Séance du 30 novembre 1942.

que sur les droites passant par A, B ou C, ont des interprétations analogues (proportionnalité au carré du cosinus d'un angle au centre, repérant le point sur le grand cercle homologue de la sphère).

Il est commode de retrancher du tenseur considéré le tenseur hydrostatique ν_2 , ce qui donne les contraintes résiduelles

$$\text{normale } n - \nu_2 = \frac{\xi + \zeta}{(\nu_3 - \nu_1)}, \quad \text{résultante } \rho : \rho^2 = \frac{a_0 \xi + c_0 \zeta}{(\nu_3 - \nu_1)^2},$$

les contraintes tangentielles restant t

$$t^2 = \frac{a_0 \xi + c_0 \zeta - (\xi + \zeta)^2}{(\nu_3 - \nu_1)^2};$$

la représentation de tous les tenseurs n'implique alors, en plus du paramètre de forme $\cos^2 \psi_0$, qu'un paramètre d'échelle $\nu_3 - \nu_2$.

Les lignes $n - \nu_2$ constant sont des parallèles à la seconde bissectrice de l'angle droit B et on lira, sur une échelle en parties égales de BC (0, 1), les valeurs de $(n - \nu_2)/(\nu_3 - \nu_2)$; les lignes t constant sont des paraboles égales, décalées suivant leur axe (parallèle à la seconde bissectrice de B) de $t^2 \sqrt{2}$ à partir de la parabole de base (P_0) ($t=0$). (P_0) passe par les trois points ABC, l'axe par le milieu m_0 de la médiane Bm_2 , la normale en B est Bm_2 , d'où le paramètre p qui est l'ordonnée z_0 de m_0 (axes Bxz bissectrices de B). La lecture des contraintes t sur le graphique suppose donc le seul tracé de la parabole (P_0) : le segment parallèle à l'axe compris entre un point de l'aire du triangle et (P_0) sera proportionnel à t^2 ; si l'on mesure sa projection sur BC avec l'échelle qui y est définie, on aura la valeur de $t^2/(\nu_3 - \nu_2)^2 \sin^2 \psi_0$. Les courbes ρ constant sont des droites perpendiculaires à la médiane Bm_2 , la graduation sur CB donnant $\rho^2/(\nu_3 - \nu_2)^2$; les isoclines sont des paraboles homothétiques de (P_0) par rapport à B.

Les cas limites de la représentation triangulaire sont : triangle isocèle (tenseur de révolution) et droite BC (tenseur à deux dimensions). On voit que, comparée à celle des cercles de Mohr, cette représentation est plus simple en correspondance avec la sphère (tout en donnant les tensions de façon immédiate); elle se prête donc mieux aux développements géométriques ou analytiques.

C'est ainsi que l'image d'un grand cercle de la sphère, de pôle P, sera une ellipse (E), de centre E, tangente aux trois côtés du triangle. De nombreuses propriétés géométriques sont en évidence, permettant des constructions géométriques simples. Un diamètre de (E) correspond à deux diamètres rectangulaires du grand cercle. M'_1, M'_2, M'_3 étant les points où les droites AP, BP, CP coupent les côtés BC, CA, AB du triangle, les points de contact de (E) avec ces côtés sont leurs symétriques M_1, M_2, M_3 par le rapport aux milieux des côtés. Le point diamétralement opposé de M_2 sur (E) est M_4 symétrique de P par rapport au milieu de BM'_3 . Le centre E est au milieu de M_2M_4 ; il est

homothétique de P par rapport au centre de gravité du triangle ABC (ou de M_4PM_2) dans le rapport $-1/2$.

Les directions conjuguées des côtés des triangles ABC et $M_1M_2M_3$ sont évidentes, d'où la construction des axes de (E) . Le diamètre conjugué de la direction Bz donne les points de contrainte normale maximum ou minimum. Ce diamètre coupe la parabole (P_0) suivant une corde dont nous désignons le milieu par Ω , et $2r$ la longueur de la projection sur Bx . On vérifiera que les maximum ou minimum de t ont des abscisses déterminées par intersection d'une droite d'ordonnée z , facile à calculer avec la conchoïde de Nicomède de point double ω (projection de Ω), de directrice Ez' , de paramètre r ; il y a deux ou quatre solutions.

Deux parallèles de pôle P , symétriques par rapport au grand cercle, auront pour image une courbe du quatrième degré, liée simplement à l'ellipse (E) .

MÉCANIQUE INDUSTRIELLE. — *Sur un compresseur à membrane destiné aux gaz rares ou formant avec les lubrifiants des combinaisons dangereuses.* Note ⁽¹⁾ de M. **HENRI CORBLIN**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avons décrit ⁽²⁾ un compresseur à membranes destiné à la compression de gaz incompatibles avec l'huile.

Ce compresseur comportait un plateau intermédiaire compris entre deux membranes entre lesquelles se trouvait une couche d'eau. A l'usage, il est apparu que la couche d'eau interposée entre ces membranes occasionnait, surtout aux pressions élevées, une perte appréciable de rendement, compliquait l'appareil et engendrait des phénomènes de corrosion. D'autre part, il pouvait se produire entre les plateaux de légères fuites difficiles à détecter qui, dans le cas de la compression de gaz rares ou de gaz comme l'hydrogène susceptibles de former avec l'air des mélanges détonants, pouvaient présenter des inconvénients sérieux.

Nous avons récemment mis au point un nouveau type de compresseur à membranes qui, tout en donnant une sécurité absolue dans la compression des gaz comme l'oxygène ou le protoxyde d'azote, qui détonent sous pression au contact de l'huile, ne possède pas les défauts ci-dessus.

Ce nouveau compresseur (*fig. 1*) ne comporte pas de plateau entre membranes, mais comporte par contre cinq membranes superposées, serrées entre deux plateaux comme dans notre premier modèle ⁽³⁾; la seconde et la quatrième membrane sont rainurées radialement.

Le diamètre de la membrane médiane est plus grand que celui des quatre autres membranes. La partie débordante de cette membrane médiane permet

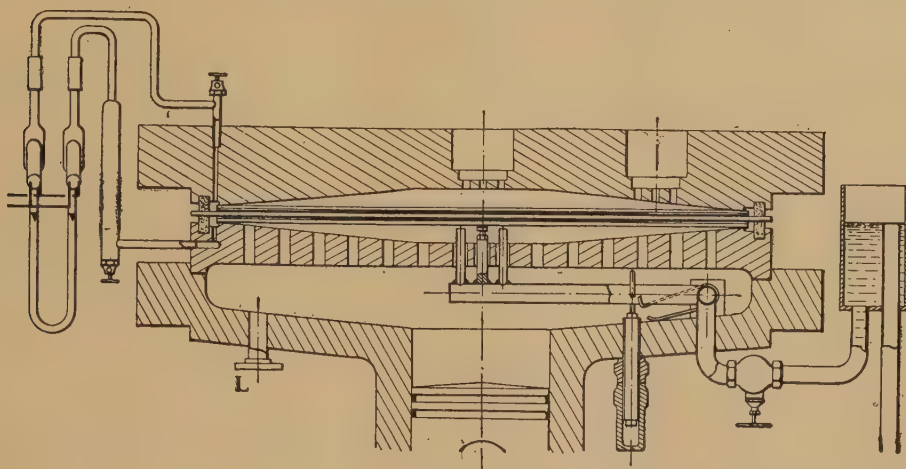
⁽¹⁾ Séance du 8 mai 1944.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1545.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 46.

de la serrer entre les rebords des deux plateaux au moyen de deux joints plastiques.

Un manomètre différentiel à mercure, dont les deux branches communiquent



avec les deux petites branches annulaires limitées de part et d'autre de la membrane médiane par ces joints plastiques, est utilisé comme détecteur de fuites. Si l'une des membranes extrêmes vient à se fissurer, du gaz ou de l'huile passe, grâce aux rainures de la seconde ou de la quatrième membrane, dans l'une de ces chambres annulaires; il s'ensuit une dénivellation du manomètre différentiel; deux contacts reliés à un relais provoquent alors l'arrêt du compresseur.

Nous avons encore apporté à notre compresseur à membranes deux autres perfectionnements. Le premier a pour objet d'enlever totalement l'air qui, dans notre modèle antérieur, pouvait parfois subsister dans l'espace compris entre le piston et la membrane, ce qui avait pour inconvénient, en raison de la compressibilité de l'air, d'introduire une différence entre le volume balayé par la membrane et celui balayé par le piston, réduisant ainsi le débit du compresseur.

Nous avons atteint ce but en disposant sous la membrane inférieure un tube radial articulé maintenu appliqué contre cette membrane par un ressort et qui vient prélever l'air en son centre.

Le second de ces perfectionnements supplémentaires consiste dans la modification du clapet de refoulement de la petite pompe auxiliaire chargée de compenser les fuites d'huile entre le piston et le corps de pompe. En augmentant le coefficient de sécurité de marche de cette pompe à huile, cette modification a permis de la faire fonctionner en opposition de phase avec le compresseur et de limiter son débit à une valeur à peine supérieure à celle des fuites à compenser. On supprime ainsi presque entièrement les chocs violents qui, dans nos modèles antérieurs, se produisaient au moment où se trouvait expulsé par le dispositif

limiteur de pression d'huile un trop grand excès de ce fluide. Le fonctionnement des compresseurs est ainsi beaucoup plus silencieux et la longévité des membranes est augmentée.

MÉCANIQUE INDUSTRIELLE. — *Sur la variation, avec la pression, de la résistance spécifique d'un essieu.* Note ⁽¹⁾ de M. **RENÉ SWINGEDAUF**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons appelé *spécifique* ⁽²⁾ la résistance qu'un essieu oppose au roulement quand aucune force externe ne le freine, lorsqu'elle se réduit à celle qui correspond à la puissance absorbée par hystérésis dans les déformations de l'essieu et de son support à leur contact, et dans l'arrachement de particules matérielles concomitant au roulement. Cette puissance varie avec la pression suivant des lois générales qu'on se propose d'établir.

1. Les éléments superficiels qui traversent la surface de contact subissent une pression variant entre zéro à l'entrée et à la sortie et un maximum qui, d'après Herz ⁽³⁾, est proportionnel à la racine carrée de la pression totale P de l'essieu sur son support (cylindre ou rail). Comme les petites déformations sont proportionnelles aux forces qui les déterminent, chacune des deux variables du cycle d'hystérésis décrit par chacun des éléments de l'essieu et de son support est proportionnelle à \sqrt{P} et par conséquent *la puissance dissipée dans les déformations élastiques, et la résistance au roulement qui lui correspond, sont proportionnelles à la pression totale P de l'essieu sur son support.*

2. Remarquons d'autre part que les particules matérielles ne peuvent être arrachées aux éléments superficiels de l'essieu et du cylindre dans la partie de la surface de contact qu'ils traversent à la même vitesse en restant en contact l'un avec l'autre, mais seulement dans celle où les éléments de l'essieu glissent sur ceux du cylindre, de sorte que l'arrachement de matière qui accompagne toujours le roulement, même lorsqu'aucune force externe ne freine l'essieu, apparaît comme la preuve expérimentale *qu'au pseudo-glissement se superpose un vrai glissement.*

Or la résistance au roulement est égale à la somme des adhérences des éléments superficiels périphériques des roues de l'essieu qui glissent sur ceux du cylindre dans la traversée du contact ⁽⁴⁾.

Si l'on applique la théorie de Herz précitée à son expression, celle-ci peut se mettre sous la forme d'un produit mP , où P est la pression totale de l'essieu sur le cylindre et m un coefficient variable avec le vrai glissement suivant une loi

⁽¹⁾ Séance du 8 mai 1944.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 388.

⁽³⁾ *Gesammelte Werke*, 1, Leipzig, 1895, p. 155.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 630.

que l'étude expérimentale de la variation de la résistance spécifique avec la pression P permet de préciser.

On fait varier la pression de l'essieu en posant sur son arbre un levier balance à deux bras sensiblement égaux par l'intermédiaire de la moitié supérieure d'un coussinet lisse, fixée au milieu de ce levier et convenablement graissée.

On mesure l'accroissement de résistance au roulement, que crée l'augmentation ΔP de pression par la pose du levier chargé ou non de poids supplémentaires, par un procédé analogue à celui décrit dans la Note précitée, avec cette différence que l'essieu roule sans discontinuer sur le cylindre et qu'on rend égales l'augmentation de courant de l'induit par la pose du levier sur l'essieu et celle que produit le freinage du cylindre, le levier étant enlevé de l'essieu.

Soient $T - t$ la différence des tensions des bouts libres du cordon freinant dans ce dernier cas, C' le couple de frottement du coussinet du levier, R' le rayon des roues de l'essieu; $E' = C'/R'$ est la résistance équivalente au couple de freinage C' de l'essieu.

$T - t - E'$ est l'augmentation ΔE de résistance au roulement créée par l'accroissement de pression ΔP , lorsque le couple de frottement de l'arbre du cylindre dans ses paliers est le même dans les deux expériences : 1° le levier sur l'essieu, ou 2° levier enlevé et cylindre freiné. Si la résistance de l'essieu est E_0 quand il roule sous la pression P_0 de son poids, elle est $E = E_0 + T - t - E'$ quand il porte le levier sous la pression $P = P_0 + \Delta P$, et cette résistance est sa valeur spécifique si l'on a rendu négligeables les freinages parasites tels que frottement aux pointes butées etc. Plusieurs séries d'expériences ont été faites sous chacune des trois pressions P_0 , $2P_0$ et $5P_0$ sur les essieux en acier doux et acier dur décrits précédemment roulant à 25 à 30 km à l'heure sur un cylindre en acier très dur trempé. Le courant était mesuré au galvanomètre différentiel T égal au poids suspendu à l'un des bouts libres du cordon freinant t mesuré par une balance sinus E' déduit de la mesure du couple C' du coussinet du levier (⁵).

$T - t$ et E' sont mesurés avec une erreur relative de l'ordre de 0,05. Les résultats peuvent se résumer ainsi :

Pour chacun des essieux, la résistance spécifique E est sensiblement proportionnelle à sa charge totale P .

Elle est inférieure au centième de cette charge P pour l'essieu en acier doux et de l'ordre de trois ou quatre centièmes de P pour l'essieu en acier dur.

Comme la puissance dissipée par hystérésis dans les déformations élastiques est proportionnelle à P , il en résulte que *la puissance absorbée dans l'arrachement de matière et la résistance au roulement correspondante sont proportionnelles à la pression P* ; par conséquent le coefficient m défini plus haut

(⁵) C' s'obtient par différence des moments d'un poids auxiliaire ramenant les bras du levier-balance dans la position horizontale pour chacun des sens de rotation du cylindre.

est constant et *le vrai glissement qui se superpose au pseudo-glissement dans la marche à vide de l'essieu est indépendant de la pression.*

Si l'on observe d'autre part que l'hystérésis de l'acier est extrêmement faible (je n'ai pu la déceler au dynamètre de traction), on peut, semble-t-il, conclure que *le travail dépensé dans l'arrachement de matière concomitant au roulement dans la marche à vide de l'essieu est mesuré par celui de la résistance spécifique.*

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Sur le mouvement et la distribution de la poudre cosmique autour d'une étoile.* Note ⁽¹⁾ de M. **CONSTANTIN POPOVICI.**

Nous savons que, si un corps est lancé avec une vitesse supérieure à 11^{km} par seconde, il quitte la Terre; avec une vitesse moindre, il y retombe. Sur une étoile il peut arriver que des corps lancés à certaines vitesses restent suspendus dans le vide, à une certaine hauteur (qui dépend de la densité et de la dimension de la particule) ou oscillent autour d'une certaine hauteur. Ce phénomène est dû au fait que, outre l'attraction gravifique, agit la pression de la lumière, qui, surtout à la surface d'une étoile, est considérable. Tenant compte de cette pression, l'expression de la force devient, comme nous l'avons montré dans les travaux cités en note,

$$(1) \quad F = \frac{k}{r^2} \left(1 + \varepsilon \frac{dr}{dt} \right),$$

où $k = A - P$, A l'attraction et P la répulsion de Maxwell-Bartoli ⁽²⁾ que subit la particule, $\varepsilon = P/c(A - P)$, c la vitesse de la lumière. Supposons une particule lancée de la surface d'une étoile, par la force de pulsation par exemple, et faisons l'hypothèse : *parcours libre sans absorption de la lumière*, hypothèse presque légitime, les pulsantes ayant une atmosphère à peine égale à la millième partie de l'atmosphère terrestre. Alors, dans le mouvement radial, prenant pour unité la masse de la particule, nous avons

$$(2) \quad \frac{d^2 r}{dt^2} = - \frac{k}{r^2} \left(1 + \varepsilon \frac{dr}{dt} \right)$$

et, posant $r' = dr/dt$, L signifiant logarithme népérien,

$$(3) \quad \frac{\varepsilon r' - L(1 + \varepsilon r')}{\varepsilon^2} = \frac{k}{r} - \frac{k}{R},$$

où $r = R$ pour $r' = 0$.

⁽¹⁾ Séance du 20 mars 1944.

⁽²⁾ Cette pression de la lumière, due surtout aux transmutations (cycles de Bethe), joue dans le Cosmos un rôle déterminant; elle impose un maximum à la masse des étoiles, à la période des pulsations etc. Il est temps de l'introduire dans la Mécanique céleste, comme nous l'avons fait depuis 1923. (Voir *Bulletin Astronomique*, Mémoires, Paris, 3, pp. 257-261; *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 2059; 210, 1940, pp. 39 et 210). M. J. Chazy a calculé les perturbations correspondant à la loi d'attraction (1) (*Comptes rendus*, 210, 1940, p. 43 etc.). M. Armellini propose la loi d'attraction (1) pour remplacer celle de Newton (*Rendiconti Acad. Lincei*, 26, 1937, p. 609).

On remarque d'abord ce résultat bien intéressant, que, pour $r=0$, nous avons $r'=-1/\varepsilon$, donc, *contrairement à ce qui arrive dans la mécanique céleste, le mobile arrive à l'origine avec une vitesse finie*. Plus encore : le mobile s'y arrête *brusquement*. En effet r' ne peut plus décroître, car le logarithme devient imaginaire; r' ne peut croître, car, la particule dépassant l'origine, la répulsion change de signe et le premier membre passe brusquement de l'infini à une valeur finie, $L(1+\varepsilon r')$ passant de $L(0)$ à $L(2)$; il en résulte que r devrait passer de zéro à une quantité finie sans passer par des valeurs intermédiaires, ce qui serait impossible dans la nature.

Si la constante des aires $C \neq 0$, nous avons vu que la trajectoire est

$$(4) \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{p} + \frac{\eta_0}{p} e^{-\alpha(\theta-\theta_0)} \cos \sqrt{c-\alpha^2}(\theta-\theta_0),$$

trajectoire irréversible, qui tend vers un cercle, trajectoire limite, que M. J. Chazy a bien suggestivement comparée avec la position limite d'équilibre d'une pendule oscillant au milieu résistant.

Il existe des *positions d'équilibre* dans le vide, si l'accélération s'annule avec la vitesse. Or, si $k=0$, alors $A=P$ et vu (1) et (2), on a, en prenant $c=1$,

$$(5) \quad \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{P}{r^2} \frac{dr}{dt} \quad \text{ou} \quad \frac{dr'}{dr} = -\frac{P}{r^2},$$

ce qui donne

$$(6) \quad r' = \frac{P}{r} \left(1 - \frac{r}{R} \right).$$

La position d'équilibre sera en $r=R$ et *l'équilibre sera stable*, car de (6) on déduit

$$(7) \quad Pt = -Rr - R^2 L(R-r) + h \quad (h = \text{const.}),$$

et l'on voit que, si $r \rightarrow R$, $t \rightarrow \infty$ et pour $r > R$, t est imaginaire.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la combinaison du camphre avec la nitrocellulose.

Note de M^{lle} **THÉRÈSE PETITPAS** et M. **JEAN DESMAROUX**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La fixation du camphre sur la nitrocellulose avait été étudiée par l'un de nous en 1928⁽¹⁾, en immergeant des fibres de nitrocellulose dans des solutions de concentrations variables de camphre dans l'essence de pétrole (sensiblement de l'hexane), et en déterminant la répartition d'équilibre du camphre entre la phase hexane et la phase nitrocellulose. On trouve des courbes de la forme représentée figure 1. L'absorption dans la phase nitrocellulose commence par être nulle, jusqu'à une certaine concentration moléculaire C_0 dans la phase hexane, puis il se produit une montée quasi verticale de la concentration en

(1) JEAN DESMAROUX, *Mémorial des Poudres*, 23, 1928, p. 54.

camphre de la nitrocellulose dès qu'on dépasse cette concentration critique, et l'on obtient une absorption finale correspondant à peu près à un rapport stœchiométrique de molécule à molécule entre le camphre et la nitrocellulose, la *molécule de nitrocellulose* étant un reste de glucose en C_6 . Cette forme de courbe semble correspondre à la formation d'une combinaison dissociable entre le camphre et la nitrocellulose. Il y aurait deux phases solides : nitrocellulose pure, nitrocellulose combinée, et le système deviendrait monovariant.

Cette explication, adoptée en 1928, s'est heurtée à des objections sérieuses. L'acétone, qui est une cétone comme le camphre, et qui se fixe certainement par le même mécanisme (par sa fonction cétonique), donne des courbes d'absorption d'une allure tout à fait différente. L'absorption de l'acétone par la nitrocellulose commence même aux faibles concentrations; il n'y a pas de concentration limite. L'étude de la structure aux rayons X de ces combinaisons moléculaires a pu être faite soit sur le camphre, soit sur l'acétone, et a montré que les structures de ces deux composés étaient tout à fait analogues : le camphre et l'acétone s'introduisent dans le réseau et se fixent sur les groupes actifs de la nitrocellulose en des points bien déterminés. La seule différence est que la molécule de camphre est beaucoup plus grosse que la molécule d'acétone.

En 1943, l'un de nous ⁽²⁾ a étudié l'absorption par la nitrocellulose d'une série de gélatinisants, les acétates, en faisant varier systématiquement la longueur de la chaîne. On observe que les courbes se creusent de plus en plus aux faibles concentrations à mesure que la molécule s'alourdit et tendent à prendre la forme de la courbe du camphre.

K. Hess et ses collaborateurs ⁽³⁾, en 1932, ont apporté une contribution capitale à ce problème. Ils ont retrouvé avec les solutions de camphre dans l'essence de pétrole les mêmes résultats que nous; mais ils ont observé que la forme de la courbe dépendait du solvant choisi, et que, en remplaçant l'essence de pétrole par les alcools [*fig. 1 (a)*], ou en ajoutant un peu d'acétone dans l'essence de pétrole, la forme d'absorption du camphre se rapprochait tout à fait de la forme d'absorption de l'acétone.

Les expériences de K. Hess, faites en milieu liquide, présentent une certaine difficulté d'interprétation parce qu'il est quasi impossible de déterminer la composition exacte, en camphre d'une part, en alcool ou acétone d'autre part, des fibres ayant absorbé les gélatinisants. Dans une nouvelle étude de la question, nous avons évité ces difficultés, en plaçant les fibres dans une phase vapeur produite par une solution de camphre dans l'alcool méthylique. Le détail de ces expériences sera publié dans un autre Recueil. Les résultats sont les suivants (*fig. 2*). La fixation du camphre par la nitrocellulose se produit même aux faibles concentrations; la courbe a la même allure qu'avec l'acétone

⁽²⁾ THÉRÈSE PETITPAS, *Thèse*, Paris, 1943.

⁽³⁾ *Z. physik. Chem.*, série B, 16, 1932, p. 415; 30, 1935, p. 183.

jusqu'à ce que l'on atteigne la saturation de l'alcool méthylique; mais l'absorption du camphre passe par un maximum, au voisinage de la solution saturée

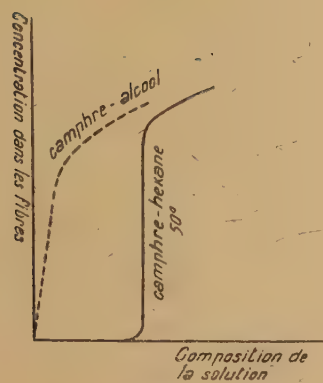


Fig. 1.

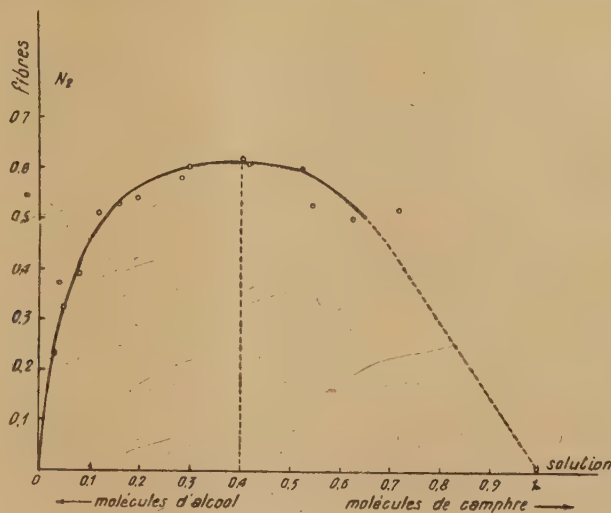


Fig. 2.

du camphre dans l'alcool. Si l'on continue d'ajouter du camphre, c'est-à-dire si l'on opère avec un mélange de camphre et de liqueur saturée, l'absorption décroît avec la concentration en alcool et finit même par s'annuler pour le camphre sec. La quantité d'alcool méthylique fixé est irrégulière et peu importante, elle a été négligée.

On retrouve donc bien en phase vapeur ce que nous proposons d'appeler l'*effet Hess*, à savoir l'action d'un gélatinisant peu actif, mais à petite molécule, pour faire pénétrer dans le réseau un gélatinisant fort, mais à grosse molécule, qui vient prendre peu à peu la place du premier dès que ses groupes plus actifs ont pu avoir accès à l'intérieur du réseau.

En absence de *catalyseur*, le gélatinisant à grosse molécule ne pénètre que lorsque sa concentration, ou plus précisément son *activité* au sens de Lewis, est suffisante pour vaincre les forces de cohésion du réseau; mais, dès qu'il pénètre, il atteint la concentration correspondant au véritable équilibre thermodynamique. C'est ce qui explique la forme particulière des courbes.

C'est un type d'empêchement stérique dû à la structure en réseau, différent de l'empêchement stérique ordinaire, qui est dû à la structure de la molécule.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure des faibles tensions de vapeur*. Note ⁽¹⁾ de MM. **GEORGES FOURETIER** et **MAURICE TAILLADE**, présentée par M. Charles Fabry.

Une des méthodes utilisées pour la mesure des faibles tensions de vapeur est la méthode d'entraînement par un courant gazeux que l'on sature en le faisant

⁽¹⁾ Séance du 6 mars 1944.

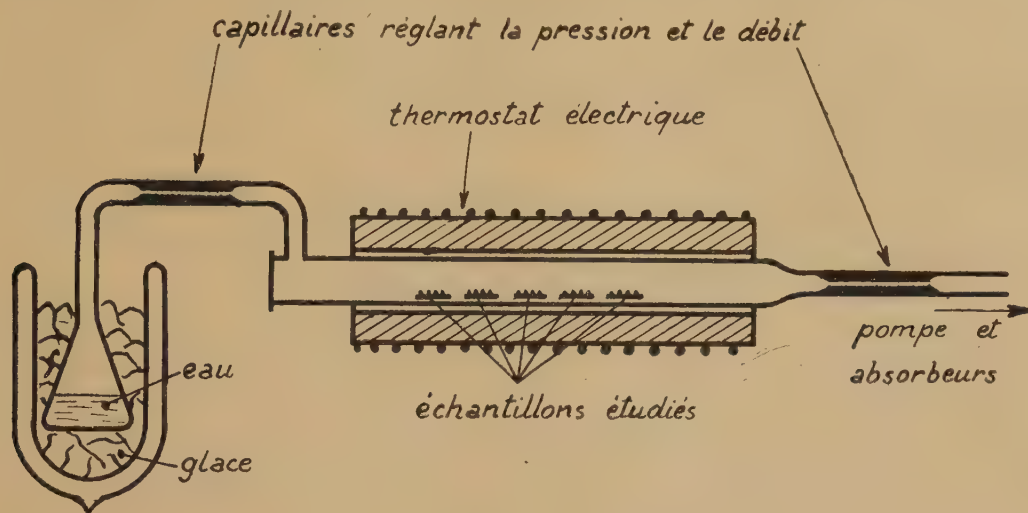
passer sur le corps à étudier. On mesure la quantité de produit évaporé, soit par dosage dans le courant gazeux, soit par pesée du produit étudié et l'on détermine le volume de gaz. Si la saturation est atteinte dans les conditions où l'on opère, on obtient ainsi le produit PM, où P est la pression de vapeur et M la masse moléculaire du corps étudié. Habituellement, pour assurer la saturation du courant gazeux, on emploie une assez grande quantité de produit (par exemple une centaine de grammes) dont on évapore quelques milligrammes. Ce mode opératoire présente l'inconvénient suivant : la présence d'une faible quantité d'une impureté volatile peut fausser énormément le résultat, cette impureté s'évaporant la première. On se trouve donc amené à la nécessité d'une purification soignée et parfois difficilement contrôlable du produit étudié. Il y aurait donc intérêt à opérer sur un échantillon restreint que l'on pourrait évaporer complètement au cours de l'essai. C'est ce que nous avons cherché à réaliser. Pour assurer la saturation, nous avons diminué la pression du gaz d'entraînement, ce qui facilite la diffusion de la vapeur du produit étudié en augmentant le libre parcours moyen de ses molécules. Cette diminution de pression a, de plus, l'avantage de diminuer le risque d'un entraînement mécanique par le courant gazeux.

Des essais préliminaires ont conduit à adopter les dispositions suivantes : le produit étudié pulvérisé est placé par quantités de l'ordre de quelques milligrammes sur des lamelles d'environ 2 cm^2 de surface et d'un poids de quelques centigrammes (par exemple des couvre-objets de microscope); ces lamelles sont installées dans une canalisation de section rectangulaire (environ $15 \times 2\text{ mm}^2$) où passe le courant gazeux d'entraînement avec une vitesse linéaire pouvant aller de 5 cm/s à 150 cm/s et sous des pressions variant entre $0^{\text{mm}},4$ et 10^{mm} de mercure. Un moyen commode de réaliser un tel débit gazeux est le suivant : de l'eau se trouve placée dans un thermostat à glace, la vapeur dégagée est aspirée par une pompe à vapeur de mercure à travers la canalisation et envoyée dans des absorbeurs. On a ainsi un débit régulier à pression constante; le volume peut être déterminé par pesée de l'eau et application des formules des gaz. Pour obtenir des pressions inférieures à la tension de vapeur saturante de l'eau à 0° , on interpose un capillaire convenablement choisi sur le trajet de la vapeur d'eau (voir la figure).

Si l'on veut employer un autre gaz que la vapeur d'eau, on en mesure le volume à la pression ordinaire et on le détend à travers un capillaire très fin (diamètre de l'ordre de $0^{\text{mm}},1$) pour ramener sa pression à quelques millimètres de mercure, mais il est assez difficile d'éviter des irrégularités dans le débit par suite de bouchages du capillaire.

Comme exemple d'emploi de ce dispositif, nous donnons les résultats d'une détermination de la tension de vapeur de la benzophénone à $31^\circ,1$ effectuée en employant comme gaz d'entraînement un courant de vapeur d'eau de vitesse linéaire 10 cm/s environ et de pression $3^{\text{mm}},6$ de mercure. La benzophénone

était placée sur 5 à 7 lamelles que le courant gazeux léchait successivement. La saturation était vérifiée par le fait qu'à partir de la deuxième lamelle, les



variations de poids mesurées (par pesée au 1/100 mg) ne dépassaient pas les erreurs de pesée. La benzophénone employée n'ayant pas été spécialement purifiée, nous avons pu constater sur la première des cinq mesures l'effet de la présence d'une impureté plus volatile. Les cinq mesures ont donné les résultats suivants :

Poids de matière évaporée en mg.....	1,15	2,03	2,05	0,92	1,84
Tension de vapeur en mm Hg $\times 10^{-3}$	1,92	1,33	1,36	1,29	1,36
Moyenne des quatre dernières mesures...	$1,34 \times 10^{-3}$ mm de mercure				

Par interpolation des nombres obtenus par l'un de nous en utilisant une méthode entièrement différente ⁽²⁾, on obtient pour la même température $1,33 \times 10^{-3}$ mm de mercure. L'accord des deux méthodes de mesure peut donc être considéré comme très satisfaisant.

Remarquons qu'il semble à première vue que l'on puisse améliorer indéfiniment la sensibilité de la méthode en diminuant la pression du gaz d'entraînement. En fait il n'en est rien, car, lorsque le libre parcours moyen des molécules devient de l'ordre de grandeur des dimensions transversales de la canalisation, on passe progressivement au régime d'écoulement moléculaire où les divers gaz circulent indépendamment les uns des autres. En fait, avec l'appareil que nous utilisons, nous avons commencé à constater des irrégularités dans les résultats pour des pressions inférieures à $0^{\text{mm}},4$ de mercure.

Cette méthode de mesure permet évidemment de déceler la présence d'impuretés dans un produit et combinée éventuellement avec des méthodes d'analyse microchimique, de détecter la présence de plusieurs formes allotropiques dans un corps. Elle serait en outre susceptible de rendre des services pour le fractionnement des produits à point d'ébullition élevé.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 667.

En résumé, nous proposons pour la mesure des faibles tensions de vapeur une variante de la classique méthode d'entraînement caractérisée par l'emploi de très petites quantités de matière (quelques milligrammes) et l'utilisation d'un courant gazeux relativement rapide et à basse pression (de l'ordre du millimètre de mercure). Une série de mesures sur la benzophénone a donné des résultats satisfaisants.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une méthode d'attaque micrographique très sensible du cuivre.* Note ⁽¹⁾ de M. **PIERRE JACQUET**, présentée par M. Charles Mauguin.

La structure cristalline des surfaces de cuivre polies par la méthode électrolytique doit être révélée par attaque au moyen de réactifs chimiques. Nous avons montré que le sulfhydrate d'ammonium donne à ce point de vue d'excellents résultats ⁽²⁾. Toutefois son emploi présente des difficultés pour les spécimens de grandes tailles, et il nécessite toujours certaines précautions.

L. Capdecommme a indiqué que, si, immédiatement après polissage, les deux électrodes de la cellule sont réunies par un conducteur extérieur, un courant de polarisation apparaît dans la pile ainsi constituée, et provoque la formation sur l'anode de films minces d'oxyde, homogènes sur chaque grain, permettant l'observation de la structure par examen en lumière polarisée ⁽³⁾.

Nous avons constaté qu'en utilisant pour le polissage une solution d'acide phosphorique à 100° par litre, et en réduisant à 60 secondes la durée de la mise en court-circuit, aucune oxydation superficielle ne se manifeste, mais seulement une attaque des joints des cristaux, à l'exclusion des faces cristallines elles-mêmes, à condition que celles-ci soient physiquement et chimiquement homogènes. Dans le cas contraire l'attaque dépend étroitement de la nature des hétérogénéités. L'intérêt de cette méthode est lié précisément à l'absence des phénomènes de corrosion parasites qui, à la seule exception du sulfhydrate d'ammonium, sont inévitables avec les réactifs normaux. Sa réalisation est d'une grande simplicité : il suffit de prévoir un commutateur permettant de réunir les deux électrodes aussitôt après coupure du circuit de polissage. L'expérience montre que le courant de polarisation est dû à la dissymétrie créée par la couche, riche en produits de dissolution, qui recouvre l'anode. Il s'annule après 4 minutes environ lorsque cette couche a disparu par diffusion au sein de l'électrolyte.

Applications. — L'attaque étant réalisée dans des conditions toujours identiques donne des résultats parfaitement reproductibles, ce qui permet une

⁽¹⁾ Séance du 8 mai 1944.

⁽²⁾ *Compagnie générale de construction téléphonique. Le Matériel téléphonique.* Notice VII, 1943.

⁽³⁾ *Bull. Soc. franç. Min.*, 63, 1940, p. 57; *Métaux, Corrosion, Usure*, 17, 1943, p. 53.

grande sécurité dans l'interprétation des aspects obtenus. Nous l'avons utilisée pour l'étude systématique des phénomènes d'écrouissage et de recristallisation du cuivre pur. Les résultats détaillés en seront donnés ailleurs. Voici, à titre d'exemple, certains d'entre eux :

1° Mise en évidence des structures d'écrouissage intense. Des spécimens, constitués de très gros cristaux, sont laminés jusqu'à réduction d'épaisseur de 95 %. L'attaque fait apparaître des stries dont les caractéristiques varient dans les divers grains.

2° Observation des phénomènes précédant la recristallisation proprement dite. On sait que le cuivre écroui, recuit dans des conditions pour lesquelles n'apparaissent pas de nouveaux cristaux, subit cependant certaines modifications dans ses propriétés. Jusqu'à présent, seule la radiographie avait permis d'associer à ce phénomène des transformations dans les réseaux déformés. Or l'attaque électrolytique montre une atténuation très nette de l'intensité des stries d'écrouissage.

3° Examen des premiers germes de recristallisation. Dès qu'ils atteignent une taille moyenne de 2μ à 3μ , les cristaux peuvent être observés, aux plus forts grossissements, sous formes de plates brillantes et lisses au sein de la masse striée encore écrouie.

Il est donc possible de mettre en évidence, avant les rayons X, le début de la recristallisation sur une surface de dimension quelconque, et aussi de localiser et de suivre le développement de ces endroits privilégiés à l'intérieur de chaque cristal déformé.

4° Étude de l'écrouissage provoqué par de très minimes déformations. Le cuivre, soumis à un effort mécanique au-dessus de sa limite élastique, mais bien inférieur à sa limite de rupture, subit des déformations qui, jusqu'à présent, ne pouvaient être observées au microscope que sur la surface bien polie (apparition des lignes ou bandes de glissements). Un cuivre pur, laminé à $1\text{mm},8$, puis recuit dans le vide, peut supporter 12 pliages à angle droit avant de se rompre, et son allongement à la traction atteint 33 %. Après un seul pliage, on peut déjà constater que, dans une zone s'étendant sur $1\text{mm},5$ de part et d'autre de la ligne de pliage, toute l'épaisseur de l'éprouvette présente un écrouissage, particulièrement intense dans une couche de $0\text{mm},6$ sous chacune des deux faces, révélé par des systèmes de stries orientées, parfois légèrement sinueuses, mais souvent aussi rectilignes et continues que le sont les lignes de glissements superficielles. Une micro-éprouvette, soumise à un allongement de 5 %, montre sur toute sa section médiane un aspect analogue. Le métal fondu sous vide et laminé jusqu'à réduction d'épaisseur de 5 % présente aussi des glissements, mais toujours très discontinus, et, de plus, le cristal subit une attaque généralisée. Ceci conduit à supposer que la déformation par laminage suit un processus différent de celui qui caractérise les déformations par traction ou pliage.

L'attaque électrolytique d'une section de cuivre permet donc de déceler l'hétérogénéité structurale qui résulte de minimes déformations des réseaux cristallins, alors que la micrographie classique et la radiographie ne peuvent les mettre en évidence à un stade aussi précoce.

LUMINESCENCE. — *Action des champs électriques sur les scintillations.*

Note (1) de M. **GEORGES DESTRIAU**, présentée par M. Aimé Cotton.

J'ai déjà eu l'occasion (2) de signaler divers phénomènes présentés par les sulfures de zinc et de zinc-cadmium phosphorescents irradiés aux rayons X,

(1) Séance du 8 mai 1944.

(2) *Journal de Physique*, 8^e série, 1943, pp. 32 et 77.

puis soumis à l'action des champs électriques. On obtient une extinction partielle de la luminescence visible et une illumination fugace pouvant se manifester longtemps après irradiation, alors que toute luminescence résiduelle visible a disparu. Les sulfures sont plus ou moins sensibles à ces deux phénomènes. Aussi, pour certains sulfures de zinc présentant une phosphorescence vive, mais très brève, le phénomène d'illumination fugace est inexistant, alors que l'extinction est forte; pour les sulfures mixtes de zinc-cadmium, les deux phénomènes s'observent avec intensité; pour les sulfures de zinc à phosphorogène de cuivre, l'extinction est faible et l'illumination fugace très intense.

J'ai recherché si les champs électriques agissaient pareillement sur la luminescence excitée par les rayons α . Pour cela, j'ai utilisé des cellules électrophotoluminescentes dont l'électrode métallique était constituée par une feuille mince d'or ou d'argent facilement traversée par les rayons α . La source radioactive était une source de polonium de 35 000 U. E. S. prêtée par M^{me} Joliot. Avec une source aussi intense, la luminescence des écrans paraissait uniforme.

J'ai pu constater ainsi que les champs électriques ne produisaient aucun effet extincteur sur la luminescence visible et brève excitée par les rayons α .

Par contre, le phénomène d'illumination fugace est intense; il peut même s'observer faiblement avec les sulfures de zinc pour lesquels il n'est pas observable après irradiation aux rayons X. Enfin, tandis qu'avec les rayons X, l'irradiation doit avoir été suffisamment prolongée (quelques dizaines de secondes), pour que le champ fournisse une illumination appréciable, dans le cas des rayons α , il suffit au contraire d'une exposition brève (quelques secondes).

L'énergie lumineuse totale libérée à l'illumination fugace reste cependant faible, et il n'est pas possible, avec une source radioactive peu intense, d'observer l'illumination qui correspond séparément à chaque point d'impact en particulier.

L'action générale extinctrice des radiations infrarouges sur l'illumination fugace s'observe de même ici avec intensité; il suffit d'une énergie infrarouge relativement faible pour l'annihiler complètement.

Notons enfin que le phénomène d'illumination fugace est propre aux sulfures; je n'ai pu l'observer sur des germanates, des silicates et des tungstates, très sensibles cependant à l'action des rayons α .

CHIMIE ORGANIQUE. — *De la chimie des inhibiteurs de carbures cancérigènes* ⁽¹⁾ : *synthèse de polyméthylbenzacridines*. Note ⁽²⁾ de MM. BUU-HOÏ et JEAN LECOCQ, présentée par M. Marcel Delépine.

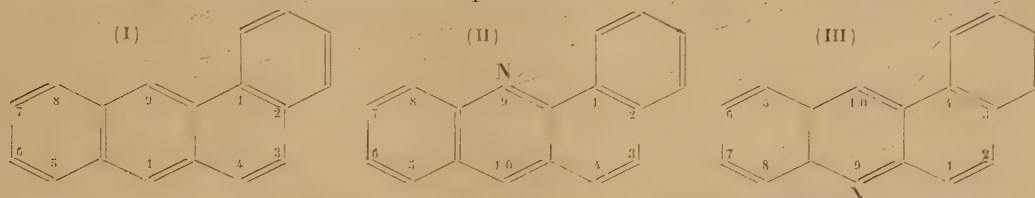
On sait ⁽³⁾ que la plupart des homologues méthylés du benzanthracène (I) sont d'actifs agents carcinogènes, en particulier lorsque les groupes substituants occupent les positions 10, 9, 5, 7 et 3 (l'effet semblant être cumulatif).

⁽¹⁾ Voir BUU-HOÏ et JEAN LECOCQ, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 648.

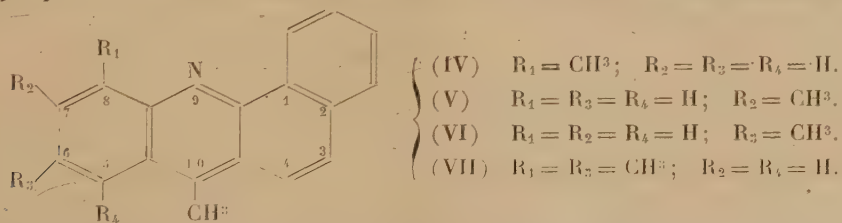
⁽²⁾ Séance du 8 mai 1944.

⁽³⁾ BADGER, COOK et collaborateurs, *Proc. Roy. Soc. (Londres)*, B, 129, 1940, p. 439.

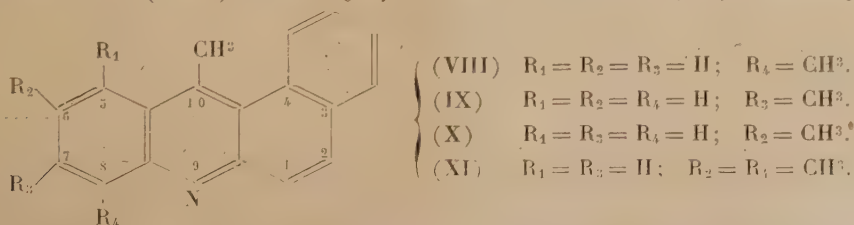
Par ailleurs il a été montré récemment ⁽⁴⁾ que la dibenzacridine 1.2.5.6 était capable de réduire l'activité physiologique d'un hydrocarbure cancérigène de morphologie voisine, le dibenzanthracène 1.2.5.6. Ces faits nous ont conduits à préparer une série d'homologues méthylés des benzacridines 1.2 (II) et 3.4 (III) dont la configuration moléculaire *mimerait* en quelque sorte celle des homologues fortement cancérigènes (ou présumés tels) du benzanthracène-1.2. Nous nous sommes particulièrement intéressés, dans cet ordre



d'idées, aux dérivés possédant un groupe méthyle en *méso*; la méthode classique de synthèse des méso-alcoylacridines est celle de Bernthsen, qui consiste à chauffer une diarylamine avec un acide organique en présence de Cl^2Zn . Posztowski et Lundin ⁽⁵⁾ avaient déjà appliqué cette méthode à la préparation des méthyl- et éthyl-10-benzacridines-1.2 et 3.4; mais la technique de Bernthsen, qui n'a pas subi jusqu'ici de modification notable, est tout à fait laborieuse et conduit à de très mauvais rendements lorsqu'on l'applique à des aryl-N-naphtylamines. Nous l'avons considérablement améliorée en substituant aux acides organiques leurs anhydrides, et en isolant les produits de la synthèse par distillation. En opérant de la sorte, nous n'avons eu aucun mal à préparer avec d'excellents rendements la série des homologues des deux



dibenzacridines, non encore décrits dans la littérature : diméthyl-8.10-benzacridine-1.2 (IV), diméthyl-7.10-benzacridine-1.2 (V), diméthyl-6.10-benzacridine-1.2 (VI), et triméthyl-6.8.10-benzacridine-1.2 (VII); diméthyl-8.10-benzacridine-3.4 (VIII), diméthyl-7.10-benzacridine-3.4 (IX), diméthyl-6.10-



⁽⁴⁾ LACASSAGNE, BUU-HÖI, DAUDEL et RUDALI, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 282.

⁽⁵⁾ *Chem. Zentralbl.*, 1940, II, p. 205. Ces auteurs ont préparé ces corps en vue d'examiner leur pouvoir cancérigène éventuel.

benzacridine-3.4 (X), et triméthyl-6.8.10-benzacridine-3.4 (XI). Tous ces composés sont très faiblement jaunes, fort bien cristallisés, facilement distillables, peu solubles dans l'alcool et peu solubles ou très solubles dans le benzène. Les solutions sulfuriques sont douées d'une vive fluorescence verte et sont colorées en jaune vif; la fluorescence des solutions alcooliques est bleue ⁽⁶⁾ : les chlorhydrates sont tous des aiguilles jaune vif très peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool. Les corps nouveaux sont en cours d'étude, par les soins de M. Lacassagne, tant au point de vue de l'activité cancérigène qu'à celui du pouvoir inhibiteur. Une étude y est également faite en ce qui regarde une action éventuelle sur les mitoses cellulaires chez les végétaux ⁽⁷⁾.

Mode expérimental. — Les aryl-N-naphtylamines utilisées ont été préparées selon Knœvenagel ⁽¹⁾.

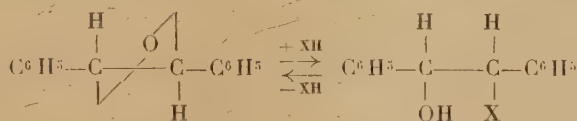
1° (IV) C¹⁹H¹⁵N. 10^g d'*o*-tolyl- α -naphtylamine (É₁₀ 225-230°) sont chauffés 12 heures à 230° avec 15^g de Cl²Zn, 10^g d'anhydride acétique et 5^g d'acide acétique. On traite le produit de réaction par du benzène et la lessive de KOH chaude, distille le résidu d'évaporation de la couche benzénique sous vide, et cristallise le distillat plusieurs fois dans l'alcool additionné d'un peu de benzène. Fines aiguilles jaunâtres F 133°, (É₅ ~ 280°); *picrate* : aiguilles jaunes très peu solubles dans l'alcool. — 2° (V) C¹⁹H¹⁵N. Obtenu à partir de la *m*-tolyl- α -naphtylamine (É₁₀ 234-237°). Aiguilles soyeuses jaunâtres F 141°, É₁₀ ~ 300°; *picrate* : fines aiguilles jaune foncé F 235° (décomp.). — 3° (VI) C¹⁹H¹⁵N. Obtenu à partir de la *p*-tolyl- α -naphtylamine (É₁₀ 230°); aiguilles presque incolores F 162°, É₁₀ ~ 300°, peu solubles dans le benzène froid; *picrate* : aiguilles jaunes soyeuses fondant au-dessus de 230° (décomp.). — 4° (VII) C²⁰H¹⁷N. Obtenu à partir de la diméthyl-2.3-phényl- α -naphtylamine (É₂₀ 260-270°); fines aiguilles jaune verdâtre, brillantes (É₅₀ ~ 275°), peu solubles dans le benzène, F 164-165°; *picrate* : aiguilles soyeuses jaune vif, F 144° (de C⁶H⁶ + alcool). — 5° (VIII) C¹⁹H¹⁵N. Obtenu à partir de l'*o*-tolyl- β -naphtylamine (É₁₀ 245-250°); très longues aiguilles soyeuses, presque incolores F 113°, (É₅ ~ 270°); *picrate* : fines aiguilles jaune vif, brillantes, se décomposant au-dessus de 240° (du nitrobenzène). — 6° (IX) C¹⁹H¹⁵N. Obtenu à partir de la *m*-tolyl- β -naphtylamine (É₁₀ 245°); aiguilles soyeuses, brillantes, F 144° (É₅ ~ 275°); *picrate* : aiguilles jaune vif fondant instantanément vers 228° (du nitrobenzène). — 7° (X) C¹⁹H¹⁵N. Obtenu à partir de la *p*-tolyl- β -naphtylamine (É₁₀ 275-250°); aiguilles soyeuses, presque incolores, très solubles dans le benzène, F 140° (É₅ ~ 273°); *picrate* : fines aiguilles jaunes très peu solubles dans l'alcool, F 226-227° (décomp.) (recristallisées du nitrobenzène). — 8° (XI) C²⁰H¹⁷N. Obtenu à partir de la diméthyl-2.3-phényl- β -naphtylamine (É₂₀ 273°); fines aiguilles jaunâtres très solubles dans le benzène, F 115° (É₅ ~ 275°); *picrate* : fins cristaux prismatiques jaune vif (du nitrobenzène) se décomposant au-dessus de 250° environ (remarquer la différence de la solubilité et du point de fusion avec ceux du *picrate* de l'isomère (VII)).

⁽⁶⁾ Il serait intéressant d'étudier l'action de ces composés sur les trypanosomes, les acridines étant très souvent trypanocides.

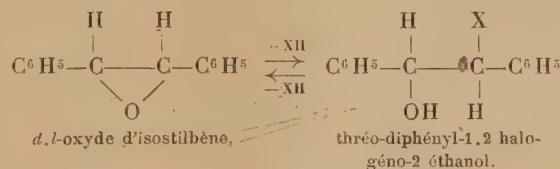
⁽⁷⁾ On sait en effet que la trypaflavine, composé de structure également acridique, est un puissant modificateur des mitoses cellulaires.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention des halohydrines de l'isohydrobenzoïne par action des hydracides sur l'oxyde d'isostilbène et leurs principales transformations.* Note de M. DANIEL REULOS et M^{lle} CÉCILE COLLIN, présentée par M. Marc Tiffeneau.

L'un de nous (¹), en faisant agir les hydracides ClH, BrH et IH sur l'oxyde de stilbène, a réussi à préparer trois érythro-diphényl-1.2 halogéno-2 éthanols (halohydrines de l'hydrobenzoïne). Comme le montre le schéma ci-dessous, cette addition d'hydracide comporte une inversion de Walden qui, non seulement se produit dans la transformation de l'époxyde *trans* en halohydrines *cis* (érythro), mais qu'on observe également lorsque, à leur tour, ces halohydrines sont traitées par la potasse et régénèrent l'époxyde primitif, l'oxyde de stilbène :



Il était à prévoir que l'oxyde d'isostilbène (*cis*) pourrait fixer de la même façon les divers hydracides avec formation des halohydrines de l'isohydrobenzoïne (thréo-diphényl-1.2 halogéno-éthanols), c'est-à-dire avec inversion de Walden comme dans le cas précédent :



C'est précisément ce que nous avons pu constater en fixant les trois hydracides ClH, BrH et IH sur le *d.l.*-oxyde d'isostilbène, et c'est aux halohydrines ainsi obtenues et à leurs diverses transformations qu'est consacrée la présente Note.

Tandis que la thréo-chlorhydrine (F 47°) et la thréo-bromhydrine (F 49°) sont bien cristallisées, la thréo-iodhydrine n'a été obtenue qu'à l'état liquide et facilement altérable comme toutes les iodhydrines. Nous avons pu identifier l'une de ces halohydrines, le thréo-diphényl-1.2 chloro-2 éthanol, avec la thréo-chlorhydrine obtenue par l'un de nous, en commun avec M^{lle} Le Tellier, dans l'estérification indirecte de l'isohydrobenzoïne en faisant agir ClH sur l'ester sulfureux cyclique de ce glycol (²).

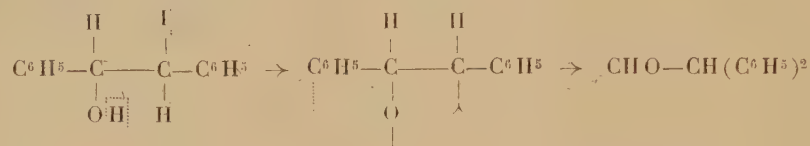
Parmi les transformations que nous avons effectuées avec ces thréo-halo-

(¹) D. REULOS, *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 774.

(²) D. REULOS et S. LE TELLIER, *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 698.

hydrines, la plus simple est celle qu'on réalise en les soumettant à l'action de la potasse qui les transforme toutes trois en *d.l.*-oxyde d'isostilbène F 42°, avec nouvelle inversion de Walden. Quant à l'action des chlorures de phosphore qui transforment l'érythrochlorhydrine en α chlorure de stilbène (F 195°), nous avons constaté que PCl^5 transforme la thréo-chlorhydrine en un mélange d' α et de β chlorure de stilbène, et que PBr^3 donne, de même, avec la thréo-bromhydrine, un mélange d' α et de β bromures de stilbène dans lequel l' α semble être prédominant.

Nous signalerons enfin que la thréo-iodhydrine, soumise à la déshalogénéation argentique, donne lieu à une transposition hydrobenzoïque conduisant à l'aldéhyde diphenylacétique :



Or, dans les mêmes conditions, l'isomère érythro perd IOH pour donner du stilbène. Ainsi, dans la déshalogénéation argentique des iodhydrines de l'hydro- et de l'isohydrobenzoïne, la configuration spatiale semble intervenir pour faciliter l'élimination directe ou indirecte de I avec H de l'hydroxyle, mais seulement lorsque I et OH sont en position *trans*, alors que dans la position *cis*, l'élimination de I paraît s'effectuer non plus avec H mais avec l'hydroxyle lui-même avec libération de stilbène.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les thioptérines*. Note de MM. MICHEL POLONOVSKI, MARCEL PESSON et ROGER VIEILLEFOSSE, présentée par M. Marc Tiffeneau.

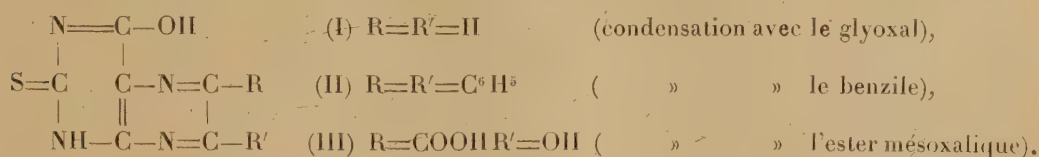
Le rôle biologique de certaines ptérines naturelles, ainsi que les propriétés pharmacodynamiques et vitaminiques que nous avons reconnues récemment à quelques dérivés ptéridiniques ⁽¹⁾, la présence enfin dans l'urine d'une ptérine contenant deux atomes de soufre, l'urothion (Koschara), nous ont incités à étudier le comportement de nouveaux dérivés soufrés de ce type.

Nous avons, à cet effet, réalisé la synthèse de 2-thioptérines sur le modèle de celle des ptérines correspondantes. Le produit de condensation de la thiourée et de l'ester cyanacétique fut transformé en 2-thio-6-hydroxy-4.5-diaminopyrimidine selon la technique de Traube; puis nous avons successivement condensé cette base, en milieu acétique ou sulfurique dilué, avec le glyoxal, le benzile et l'ester mésoxalique.

Ces différentes ptérines se présentent sous forme cristallisée, plus ou moins

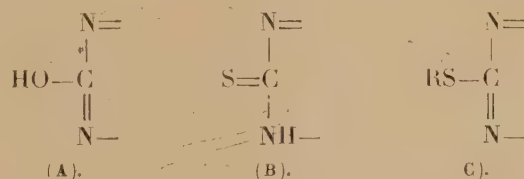
(¹) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 609.

colorées en jaune, très peu solubles dans l'eau et les acides, solubles dans les alcalis et insolubles dans les solvants organiques, à l'exception des dérivés du benzile, chez lesquels la présence des deux noyaux benzéniques confère une certaine solubilité dans l'alcool et l'éther. Elles répondent au schéma



Alors que les ptérines correspondantes sont douées, en milieu alcalin, d'une magnifique fluorescence bleue à la lumière ultraviolette, les thioptérines sont entièrement dépourvues de fluorescence ⁽²⁾ quel que soit le pH. Mais il suffit d'introduire dans leur solution alcaline une goutte d'eau oxygénée pour qu'une intense fluorescence apparaisse, atteignant son maximum d'intensité lorsque le perhydrol ajouté a libéré, par oxydation de l'atome de soufre, une molécule d'acide sulfurique.

L'absence de fluorescence des thioptérines ne peut s'expliquer par la seule substitution d'un atome de soufre à l'atome d'oxygène et une différence de structure de la molécule doit en rendre compte. Nous avons émis l'hypothèse que la fluorescence était liée dans ces ptérines à la structure *lactime* (A) des 2-hydroxyptérines, alors que les 2-thioptérines répondraient à une forme *lactame* (B)



S'il en était ainsi, les dérivés thioalcoylés appartenant au type lactime (C) devraient retrouver la fluorescence caractéristique. C'est ce que nous avons, en effet, vérifié sur les dérivés éthylés, dont nous avons effectué la synthèse, soit à partir de la 2-éthylthio-4-hydroxy-6-aminopyrimidine, transformée en 2-éthylthio-4-hydroxy-5, 6-diaminopyrimidine et condensée secondairement avec le glyoxal ou le benzile, soit par éthylation directe ($\text{C}^2\text{H}_5\text{Br} + \text{Na}$, dans l'alcool absolu) des 2-thioptérines correspondantes.

La désulfuration par le perhydrol ne conduit pas à un dérivé de la 6-hydroxypyrimidine comme le voudrait l'analogie avec la transformation de la thioadénine en adénine. On obtient en effet des 2.6-dihydroxyptéridines, ainsi que le prouve l'identité des produits d'oxydation avec les ptérines préparées

(²) Nous avons retrouvé dans une communication orale de Peters signalée dans un mémoire de R. ROBINSON et M. TOMLINSON (*J. Chem. Soc.*, 1935, p. 467) mention de cette suppression de la fluorescence par l'introduction d'un groupe thiol.

par synthèse directe à partir de l'urée (identité des points de fusion, des spectres d'absorption et des caractères de fluorescence).

Au cours de ce travail, nous avons préparé les thioptérines suivantes :

2-thio-6-hydroxyptéridine. — Cristaux jaune citron, ne fondant pas au-dessous de 360°, insolubles dans l'eau, les acides et les solvants organiques, solubles dans les alcalis (N %, 31,4, calculé, 31,1; S %, 18,53, calculé, 17,79). Désulfurée par le perhydrol à 30 % en milieu ammoniacal, elle se transforme en lumazine. Par éthylation directe, elle donne la *2-éthylthio-6-hydroxyptéridine*, aiguilles jaune clair (F 234°) très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, fluorescent en bleu.

2-thio-6-hydroxy-8.9-diphénylptéridine. — Cristaux jaune orangé (F 196°), solubles dans l'alcool et l'éther (N %, 16,96, calculé, 16,86; S %, 9,66, calculé, 9,65). Se transforme par désulfuration en 2.6-dihydroxy-8.9-diphénylptéridine (F 319°), fluorescent en bleu en milieu alcalin. Par éthylation directe, elle donne la *2-éthylthio-6-hydroxy-8.9-diphénylptéridine* : cristaux jaunes (F 262°) insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, très fluorescent en bleu.

Acide 2-thio-6.9-dihydroxyptéridine-8-carboxylique. — Cristaux jaunes, assez solubles dans l'eau, se décarboxylant, avant de fondre, en donnant la *thiodésiminodésoxyleucoptérine*.

On pouvait s'attendre, au cours de la préparation de ce produit, lors de la condensation avec l'ester mésoxalique, à l'obtention de deux isomères, répondant à une structure, soit analogue à celle de l'acide xanthoptérine carboxylique, soit à celle de l'acide isoxanthoptérine carboxylique. La facile décarboxylation de notre produit par chauffage dans le vide à 240° et la fluorescence bleue du dérivé désulfuré par le perhydrol nous conduisent à adopter la formule du type isoxanthoptérine carboxylique.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur l'existence d'une transformation du second ordre présentée par les cristaux de phosphate monoammonique vers 19° C.* Note de M. JEAN JAFFRAY, présentée par M. Aimé Cotton.

On sait qu'un certain nombre de sels d'ammonium possèdent des points de transition λ à des températures variables avec le sel, comprises entre — 30° C. et — 60° C.

En ce qui concerne l'orthophosphate monoammonique, qui se présente sous forme de cristaux quadratiques à la température ordinaire, Simon et Bergman ⁽¹⁾ ont trouvé un point de transformation à — 46° C., mais il ne pourrait s'agir ici que d'une transformation du premier ordre et non d'une transition λ , car les auteurs annoncent, à cette température, une discontinuité dans le volume des cristaux qui consiste en une diminution.

(1) *Z. physik. Chem.*, B, 7, 1930, p. 255.

Ce résultat n'a pas été retrouvé au cours de mesures de la constante diélectrique de ce sel, à différentes températures, par Busch ⁽²⁾ et Guillien ⁽³⁾. Ce dernier a mis en évidence à 149° K. une transformation cristalline avec chaleur latente, c'est-à-dire du premier ordre. En définitive, on n'a pas observé de point λ pour le phosphate monoammonique aux basses températures.

Klug et Johnson ⁽⁴⁾ ont soumis le phosphate monoammonique à l'analyse thermique différentielle et ont indiqué une transformation voisine de 19° C.; ils ne précisent pas sa nature et suggèrent simplement qu'elle peut être due à la mise en rotation du radical NH_4 dans le réseau cristallin.

Je me suis proposé de fixer la nature de cette transformation et de préciser à quelle température elle se produit. La méthode, déjà utilisée pour l'étude des points de transition du sulfate de cuivre pentahydraté ⁽⁵⁾, est la dilatométrie des cristaux de phosphate dans un liquide où ils sont insolubles; l'appareil est décrit dans un autre Recueil ⁽⁶⁾. Une dizaine d'expériences faites dans le toluène et le mercure, par températures croissantes et décroissantes, ont conduit aux résultats suivants.

Le volume moléculaire des cristaux de phosphate monoammonique qui croît généralement avec la température, aux environs de la température ordinaire, ne présente à aucun moment de discontinuité; l'anomalie de dilatation au-dessus

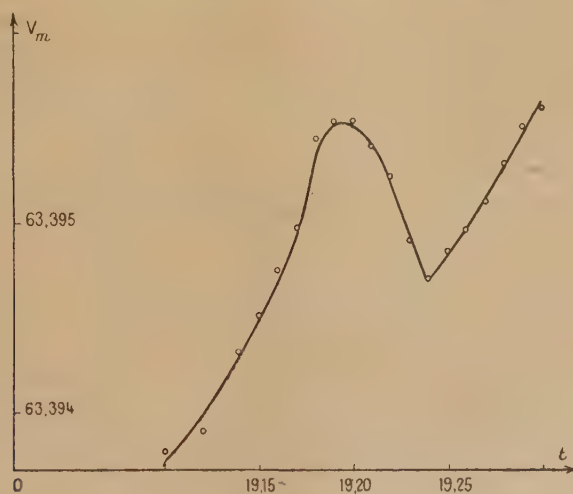


Fig. 1.

de 19° C. se traduit par une décroissance graduelle du volume à partir d'une certaine température, par l'existence d'un minimum aigu, suivi d'une croissance régulière. La figure 1 reproduit les résultats d'une expérience faite dans

⁽²⁾ *Helv. Phys. Act.*, 11, 1938, p. 269.

⁽³⁾ *Annales de Phys.*, 17, 1942, p. 334.

⁽⁴⁾ *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2061.

⁽⁵⁾ E. BRUN et J. JAFFRAY, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 371.

⁽⁶⁾ E. BRUN et J. JAFFRAY, *Cahiers de Physique*, 1944 (sous presse).

le toluène par températures décroissantes; la figure 2 indique les valeurs de dv/dt , c'est-à-dire donne les variations du coefficient de dilatation cubique avec une unité arbitraire. L'absence de discontinuité du volume prouve qu'il ne s'agit pas ici de transformation polymorphique, et la brusque discontinuité du coefficient de dilatation indique une transformation du second ordre.

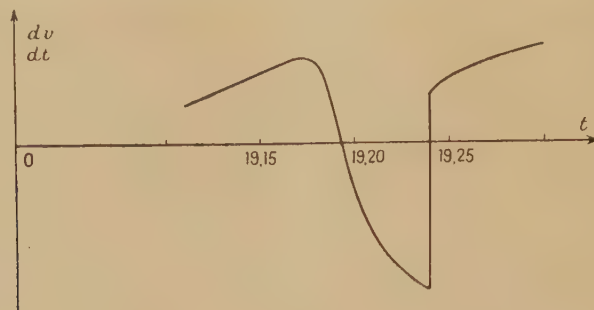


Fig. 2.

Ces résultats ressemblent beaucoup à ceux qui ont été obtenus pour le bromure d'ammonium ⁽⁶⁾, mais, dans ce dernier cas, la variation relative de volume moléculaire est beaucoup plus importante et s'étend sur un plus grand domaine de température. Un autre caractère rapproche les deux sels, l'existence d'une hystérèse thermique ⁽⁷⁾; elle est d'ailleurs assez faible avec le phosphate et ne dépasse sans doute pas $0^{\circ},2$. C'est ce phénomène qui limite surtout la précision avec laquelle on peut définir la température du point λ . Nous admettons pour celle-ci $19,2 \pm 0^{\circ},3$ C.

Le phosphate monoammonique est actuellement, de tous les sels d'ammonium, celui dont le point λ est à la température la plus élevée.

GÉOLOGIE. — *Sur les sables granitiques et les argiles à meulrières du bassin de l'Yvette.* Note de MM. **PIERRE GEORGE** et **ANDRÉ RIVIÈRE**.

Les sables stampiens du bassin de l'Yvette sont surmontés par un complexe argilo-sableux emballant des lits de meulière. Ce complexe a été interprété comme une formation résiduelle, résultant de la décalcification d'un karst de calcaire de Beauce, dont les cavités souterraines auraient été envahies par des sables et des graviers lors du dépôt des sables de Lozère (Burdigalien). La dissolution du calcaire aurait laissé sur place les meulrières et les argiles, qui auraient emballé secondairement les sables de remplissage des cavités du karst ⁽¹⁾. De nombreuses observations nous ont amenés à d'autres conclusions.

⁽⁷⁾ SMITS, KETELAAR et MULLER, *Z. phys. Chem.*, A, 175, 1936, p. 359.

⁽¹⁾ G. F. DOLLFUS, *Notice de la Carte géol.* au 1/80000, Paris (48) et Melun (65), et *C. R. Collabor.* dans *Bull. Serv. Carte géol.*, 1907, 1909; G. DENIZOT, *Les formations continentales de la région orléanaise*, Vendôme, 1927, en particulier pp. 183-184.

I. *Observations stratigraphiques.* — L'épaisseur de la formation peut atteindre 4 à 8^m lorsque sa base est visible, ce qui suppose, dans l'hypothèse classique, la destruction d'une épaisseur énorme de calcaire de Beauce, épaisseur qu'il en présente nulle part ailleurs. Cette destruction serait d'autant plus extraordinaire qu'elle serait totale, aucune trace de calcaire ne s'observant dans les régions étudiées, alors que celui-ci réapparaît dans la région de Dourdan et d'Étampes d'une part, dans celle de Trappes d'autre part.

Malgré de fréquentes variations locales, la stratigraphie se présente ainsi :

a. A la base, reposant sur les sables stampiens et les ravinant parfois, on trouve une argile brune, riche en débris végétaux, localement ligniteuse. Elle peut contenir des intercalations sableuses ou de minces banes de meulière, passant localement à de la silice pulvérulente.

b. Ces argiles supportent des argiles gris clair, fréquemment rubéfiées, contenant des intercalations de sables et de graviers, ainsi que des formations siliceuses variées, surtout représentées par des blocs ou des dalles de *meulière* plus ou moins discontinus, d'épaisseur très variable, mais se présentant en bancs bien stratifiés, sauf au sommet de la série.

c. Cette formation se termine par une croûte, formée de petites plaquettes siliceuses, très ferrugineuses, à patine violacée, cimentant parfois la base des *sables de Lozère* qui surmontent le tout.

Les sables interstratifiés dans les argiles (*a* et *b*) sont généralement bien lités, avec alternance de lits graveleux et de lits plus fins. Ils présentent fréquemment une stratification légèrement entrecroisée et ravinent parfois les argiles. En quelques points ils envahissent la série, mais se présentent plus fréquemment en couches ou en lentilles régulièrement interstratifiées au milieu des argiles. Nulle part il n'a été observé de puits pouvant suggérer une migration de haut en bas. Nulle part les accidents sableux ne contiennent de meulière autrement qu'en minuscules fragments remaniés de la dimension des grains du sable.

Les formations siliceuses intercalées dans les argiles présentent tous les intermédiaires entre des nodules de silice blanche, pulvérulente, et des *meulières* homogènes, d'aspect siliceux (2). C'est ainsi que l'on a observé des tufs siliceux, blanchâtres, poreux et légers, passant parfois à des plaquettes de silice calcédonieuse blanche ou blonde, finement concrétionnées en lits parallèles et des masses de meulières brunes ou blondes, plus ou moins compactes, passant périphériquement à des formations cavernueuses aux cavités remplies d'argile fréquemment rubéfiée ou, encore, des meulières alvéolaires se présentant comme des agrégats fibreux et enchevêtrés. La liaison étroite des accidents siliceux aux argiles qui les entourent donne parfois l'impression d'une transition continue et suggère l'idée de ségrégations siliceuses ayant pris

(2) M. AUZEL, *Rev. Géogr. phys. et géol. dynam.*, 3, 1930, pp. 303-362.

naissance au cours de la métasomatose. Cette interprétation semble confirmée par le fait que des accidents siliceux en place ne se rencontrent qu'au sein des argiles, même lorsque le complexe est essentiellement sableux.

II. *Étude pétrographique des sables.* — Ce sont des sables quartzeux, généralement grossiers, à grains toujours anguleux, qui se séparent nettement en deux types radicalement différents par leur granulométrie et leurs minéraux lourds :

a. Les sables superficiels (sables de Lozère) ont une granulométrie homogène, se traduisant par des courbes polaires subcirculaires les rapprochant des sables de Sologne⁽³⁾. Les courbes cumulatives sont à peu près rectilignes et les courbes de fréquence à peu près parallèles à l'axe des dimensions, avec de faibles pointes. Il s'agit donc d'un matériel n'ayant subi aucun triage, transporté et déposé en bloc. Pauvres en minéraux lourds, ces sables renferment occasionnellement des pyroxènes (diopside), mais ne livrent jamais de rutile, d'andalousite, ni de brookite.

b. Les sables profonds présentent généralement des courbes polaires marquant une prédominance nette des éléments moyens et fins, bien visibles également sur les courbes de fréquence et se traduisant par de fortes inflexions des courbes cumulatives. Ils sont plus riches que les sables superficiels en minéraux lourds et contiennent toujours de l'andalousite et du rutile, souvent de la brookite, jamais de pyroxène.

Conclusions. — Dans la région étudiée, les sables superficiels (sables de Lozère *stricto sensu*) diffèrent profondément au point de vue minéralogique et granulométrique des sables intercalés en poches ou en lits dans les argiles à meulières sous-jacentes. Ceux-ci ne peuvent donc plus être considérés comme provenant du remplissage des cavités souterraines d'un karst par des sables superficiels entraînés en profondeur. Ils sont tout simplement contemporains des argiles au milieu desquelles ils sont interstratifiés. Leurs caractères granulométriques permettent de les considérer comme des apports fluviaux plus ou moins temporairement torrentiels (crues) en milieu lacustre.

Il n'est donc ni nécessaire, ni vraisemblable d'admettre l'existence d'un karst calcaire épais, ultérieurement et totalement dissous, et les meulières *de cette région* semblent devoir être considérées comme des accidents siliceux au sein d'une série argileuse.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les variations d'intensité des raies 5577, 5892 et 6300 Å dans le spectre du Ciel nocturne.* Note de MM. JEAN DUFAY et TCHENG MAO-LIN, présentée par M. Charles Fabry.

Nous avons entrepris en 1940 l'étude systématique des variations d'intensité des raies brillantes de l'oxygène et du sodium dans le spectre du Ciel nocturne.

(3) A. RIVIÈRE, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 703.

Nos mesures sont faites sur les enregistrements microphotométriques des clichés obtenus avec un petit spectrographe à prismes de flint, dont l'objectif est ouvert à $F/1$. Chaque plaque est étalonnée en faisant, sur une source de brillance invariable, une pose de même durée que les poses sur le Ciel; on place alors, sur la fente du spectrographe, un échelon absorbant presque neutre, afin de pouvoir construire les courbes de noircissement relatives aux radiations étudiées.

Dans cette Note nous considérons seulement une série de mesures faites en visant vers l'Ouest à 20° de l'horizon. Elle comprend 224 spectrogrammes obtenus au cours de 140 nuits pures et sans Lune, d'octobre 1940 à juillet 1941 à Saint-Genis-Laval, et d'août 1941 à novembre 1943 sous le ciel plus favorable de l'Observatoire de Haute Provence (Saint-Michel, Basses-Alpes). Ce nombre d'observations est à peine suffisant pour préciser l'allure des variations périodiques, en raison des fluctuations d'apparence tout à fait irrégulière, particulièrement importantes dans le cas de la raie verte, qui se produisent d'une nuit à l'autre et souvent au cours d'une même nuit.

Variation diurne. — Dans 70 % des cas environ, l'intensité de la raie verte croît jusque vers le milieu de la nuit, passe par un maximum après minuit et décroît ensuite, comme on l'a déjà constaté à plusieurs reprises. Du début de la nuit au moment du maximum, l'augmentation d'intensité est en moyenne de près de 40 %.

L'intensité de la raie rouge, fortement exaltée durant le crépuscule, décroît encore pendant plusieurs heures après la fin de celui-ci, conformément aux observations de Cabannes et Garrigue ⁽¹⁾, et recommence à croître bien avant l'aube.

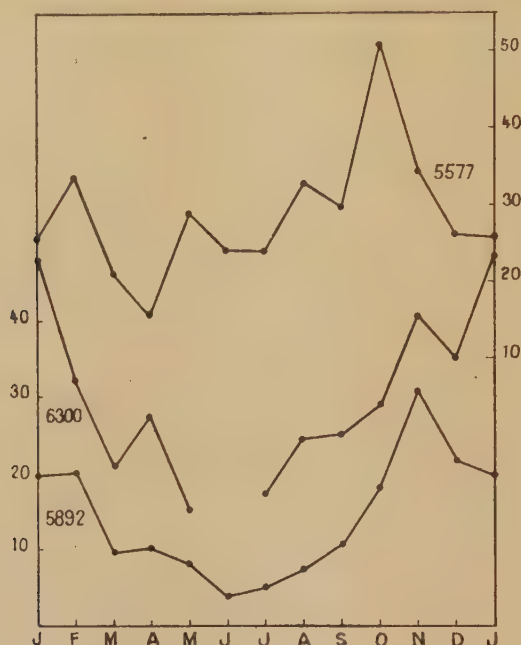
La raie jaune montre un effet semblable, mais plus atténué, qui semble avoir échappé jusqu'ici à l'observation. Son intensité diminue en effet pendant une heure et demie au moins après la fin du crépuscule astronomique. Si l'on admet que l'excitation est encore directement provoquée par le rayonnement solaire, comme au crépuscule, on doit en conclure que les couches émettant le doublet du sodium s'étendent jusqu'à plusieurs centaines de kilomètres d'altitude.

Variation annuelle. — Les graphiques ci-après montrent la marche des moyennes mensuelles relatives à l'ensemble des trois années d'observation. Les intensités photographiques des trois raies γ sont exprimées en unités arbitraires.

Les nombres utilisés sont corrigés de la variation diurne dans le cas de la raie verte, de la variation post-crépusculaire dans le cas des raies jaune et rouge. Mais nous avons rejeté, pour la raie rouge, toutes les poses commencées moins d'une heure après la fin du crépuscule astronomique, car les corrections eussent été trop grandes et trop incertaines.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 484.

On retrouve bien les deux maxima de la raie verte en février et en octobre, ce dernier beaucoup plus important, signalés par lord Rayleigh et Spencer Jones ⁽²⁾. Mais les variations, fort semblables entre elles, des raies 6300 et



5892 Å ne montrent qu'un seul maximum net en hiver et un minimum profond vers le solstice d'été.

Variation lente. — L'intensité moyenne de la raie verte en 1943 est inférieure d'un tiers environ à celle des deux années précédentes. En accord avec les observations de lord Rayleigh ⁽²⁾, le fait peut être rapproché de la décroissance rapide de l'activité solaire en 1943. L'intensité moyenne des raies 6300 et 5892 Å n'a subi au contraire aucun changement notable.

Ainsi, d'une manière générale, la raie 5577 Å se comporte autrement que les deux autres raies. La corrélation entre les intensités des deux raies de l'oxygène n'est pas plus forte qu'entre les intensités des raies 5577 et 5892 Å (coefficient de corrélation $R = +0,36$ dans les deux cas). Par contre les intensités de la raie rouge de l'oxygène et du doublet du sodium sont liées par une très forte corrélation ($R = +0,83$). Il semble donc qu'il faille envisager, dans la haute atmosphère, deux mécanismes d'excitation différents, l'un pour la raie 5577 Å, l'autre pour les raies 6300 et 5892 Å, dont les potentiels d'excitation diffèrent assez peu (1,96 et 2,09 volts). L'intensité de la raie 6300 Å ($^3P - ^1D$) est d'ailleurs trop grande pour que tous les atomes au niveau 1D proviennent du niveau 1S , après émission de la raie verte ($^1D - ^1S$).

⁽²⁾ *Proceed. Royal Soc., A*, 151, 1935, p. 22.

OPTIQUE ATMOSPHERIQUE. — *Étude statistique des résidus de la luminosité des éclipses de Lune de 1894 à 1943 par rapport à la loi normale.* Note ⁽¹⁾ de M. GÉRARD DE VAUCOULEURS, présentée par M. Charles Maurain.

J'ai établi précédemment ⁽²⁾ la loi de luminosité normale

$$(1) \quad L_{\Phi} = 1,3 + 2,4 \Phi$$

donnant, dans l'échelle de Danjon, la luminosité L de la Lune éclipsée en fonction de la phase Φ du cycle solaire.

Les résidus par rapport à la loi particulière relative au cycle considéré sont $R_L = L_0 - (L_{\Phi} + \overline{\Delta L}) = \Delta L - \overline{\Delta L}$; les écarts $\Delta L = L_0 - L_{\Phi}$ étant donnés par le tableau I ⁽²⁾ et les différences systématiques $\overline{\Delta L}$ au paragraphe 3 ⁽²⁾.

1. Les moyennes mensuelles des résidus R_L , pour $\Phi > 0,2$ [⁽²⁾, § 3], sont (nombre d'éclipses entre parenthèses) :

Janv...	+0,1 (1)	Avril...	-0,05 (2)	Juil...	-0,2 (2)	Oct...	+0,2 (1)
Févr...	+0,15 (3)	Mai...	+0,1 (1)	Août...	-0,05 (2)	Nov...	+0,25 (2)
Mars...	-0,15 (3)	Juin...	+0,2 (1)	Sept...	-0,25 (3)	Déc...	+0,05 (3)

Une périodicité semi-annuelle paraît bien indiquée, avec minima (éclipses plus sombres) aux équinoxes et maxima (plus claires) aux solstices. Une comparaison avec la déclinaison δ du Soleil (en valeur absolue) donne un coefficient de corrélation de $+0,52$, s'élevant à $+0,84$ si l'on rejette deux points aberrants (juillet et octobre) et conduit à la relation

$$(2) \quad R_L = +0,2(\delta - 13^{\circ}).$$

Cette variation pourrait aussi être rapprochée de celle de la latitude héliographique de la Terre (en valeur absolue), qui s'annule aussi vers les solstices (6 juin-6 décembre), mais le coefficient de corrélation obtenu est plus faible ($-0,43$) et l'ensemble des points apparaît moins bien groupé.

Finalement les écarts $O - C$ entre les L_0 et les valeurs calculées par la formule

$$(3) \quad L_c = 1,3 + 2,4 \Phi + 0,2(\delta - 13^{\circ}) + \overline{\Delta L}$$

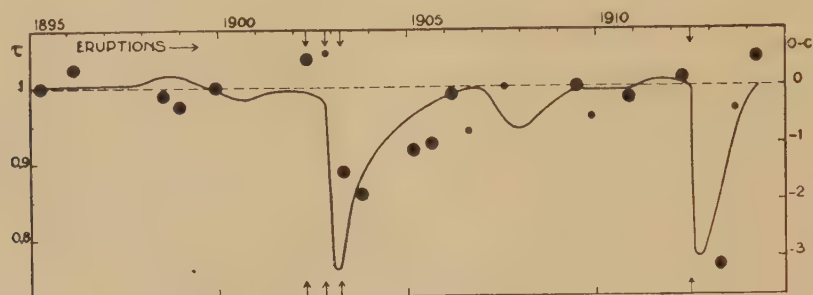
sont reportés dans le tableau I ⁽²⁾. L'étude de ces résidus, en fonction du nombre n des observations, donne pour l'erreur moyenne de classification $\pm 0,4/\sqrt{n}$ et pour l'écart type spécifique des éclipses la valeur remarquablement faible $\pm 0,2$, indiquant par là une excellente reproductibilité du phénomène ($\Phi > 0,2$).

2. A. Danjon a indiqué que l'éruption du Krakatoa en 1883 avait été

⁽¹⁾ Séance du 3 avril 1944.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 655.

suivie de trois éclipses anormalement sombres en 1884-85, qu'il a exclues dans la formation des moyennes. Mais les mêmes phénomènes se sont reproduits en 1903-05 (Montagne Pelée 8-5-02, Santa-Maria 24-10-02, Colima 2-3-03) et 1912-13 (Katmaï 6-6-12), comme le montre nettement la comparaison des $O - C$ du tableau I⁽²⁾ avec les moyennes pyrhéliométriques⁽³⁾ utilisées comme indicatrices de la transmission atmosphérique relative τ (fig. 1). Ces éclipses



Éruptions volcaniques, transmission atmosphérique et anomalies des éclipses de Lune de 1895 à 1914.

perturbées (marquées * dans le tableau I) ont été rejetées dans la statistique actuelle.

3. L'allure particulière, en dents de scie, de la courbe de luminosité normale, avec discontinuité aux époques des minima des taches, ne permet pas de la rapprocher des phénomènes solaires qui suivent la courbe des nombres de Wolf, mais suggère plutôt une comparaison avec la latitude des taches (Loi de Spörer). Or on constate que, pour les quatre cycles s'étendant de 1890 à 1933, non seulement il existe, bien entendu, une assez étroite corrélation entre les latitudes moyennes ϕ des taches et les valeurs correspondantes de L , mais que, de plus, l'écart moyen de ces latitudes moyennes ϕ par rapport à la moyenne générale $\bar{\phi}$ relative aux quatre cycles $\varepsilon_{\phi} = |\phi - \bar{\phi}|$, varie au cours du cycle solaire d'une façon très analogue à l'écart moyen $\varepsilon_L = |L - \bar{L}|$ de la luminosité des éclipses, comme le montre le tableau suivant (pour ε_{ϕ} , les phases $\Phi < 0,1$ et $\Phi > 0,9$ pendant lesquelles les latitudes moyennes de Greenwich sont dépourvues de signification physique ont été exclues).

Φ .	ε_{ϕ} .	Φ .	ε_L .
0,1-0,4.....	0,8 (12)	0,0-0,3.....	0,6 (7)
0,4-0,6.....	0,5 (8)	0,3-0,7.....	0,4 (9)
0,6-0,9.....	0,3 (12)	0,7-1,0.....	0,3 (14)

Ainsi chacun des deux phénomènes se reproduit avec moins de régularité au début des cycles qu'à la fin. L'éventualité d'une relation entre ceux-ci semble

(³) D'après HUMPHREYS, *Physics of the air*, 2^e éd. 1929, p. 583; ABBOT et FOWLE, *Smithsonian Miscell. Collec.*, 60, XXIX, 1913.

donc devoir retenir l'attention. Toutefois la corrélation entre les R_L et la latitude héliographique de la Terre (§ 1) est assez lâche, et son signe ne paraît pas très favorable à une telle hypothèse.

MYCOLOGIE. — *Un cas d'onychomycose dû à une espèce du genre Acremoniella* (Allescheriella) A. unguis n. sp. Note de MM. **AUGUSTE** et **RENÉ SARTORY**.

Le sujet est une femme de 44 ans dont la profession actuelle est de faire des ménages; antérieurement, elle a travaillé durant des années comme fille de ferme; depuis 3 ans elle sert des bourgeois et sa tâche principale consiste dans la lessive. Elle présente des lésions à quatre ongles de la main gauche et à ceux des trois premiers doigts de la main droite.

L'ongle est manifestement très épaissi, blanchâtre, avec zones légèrement foncées; le bord se montre lisse, usé, à lame détachée sur une bonne partie de sa longueur; en quelques points, desquamation de la peau périunguéal. La malade prétend que le début de cette affection remonte à au moins 4 ans. Il y a environ deux années, on pratiqua un badigeonnage des doigts contaminés avec de la teinture d'iode (au pinceau). Il y eut une grosse amélioration, à tel point que l'on pût croire à une guérison complète.

Cependant, un an après, la patiente, exerçant son métier et n'étant plus soumise à aucun traitement, vit à nouveau les lésions reprendre de plus belle et, à son tour, le cinquième ongle de la main gauche est lésé.

Après enquête, nous pouvons donc résumer nos observations comme suit : début des lésions : 4 ans auparavant; nécessité de l'examen des ongles.

Ceux-ci sont débités en petits fragments et mis en macération dans de la potasse caustique à 40 %. L'examen microscopique montre la présence de très nombreux amas de corps arrondis de 7^µ à 8^µ; çà et là on voit des filaments mycéliens toruleux, en chenilles de 2^µ à 4^µ de large, bourrés de guttules de graisse; nous ne percevons aucune forme conidienne; seules des formes de souffrance sont présentes.

Assurés qu'il s'agit d'une affection mycosique, nous nous employons à déterminer le parasite en ensemençant des débris d'ongles sur différents milieux de culture, notamment sur gélose maltosée, gélose ordinaire, carotte, pomme de terre et sur milieux liquides maltosés et glucosés. Nous éprouvons une grande difficulté à obtenir le parasite à l'état pur; enfin nous y parvenons après de nombreux repiquages sur gélose maltosée et sur carotte.

A partir des dernières souches il nous est relativement aisé de faire des cultures en goutte pendante dont l'observation nous permet de donner la diagnose suivante : mycélium ramifié, cloisonné, lisse avec hyphes stériles diversement incurvées (1^µ,7 à 5^µ de diamètre). Conidiophores cloisonnés de 2^µ,2 à 4^µ de diamètre, cylindriques, munis d'un étranglement à leur sommet; conidies du type aleurie, le plus souvent piriformes, de couleur acajou, à paroi externe lisse (8^µ à 11^µ de diamètre), renfermant toujours une guttule centrale

très réfringente. Le champignon pousse assez bien sur les principaux milieux employés en mycologie parasitaire, mais c'est la gélose maltosée qui lui convient le mieux. Notre champignon y donne une culture d'abord blanche, fortement plissée, plâtreuse, se recouvrant peu à peu de taches brun acajou qui annoncent le début de fructification; en 48 heures toute la culture devient acajou.

Sur carotte, culture moins luxuriante; le début est marqué par l'apparition de filaments blancs, puis crème, devenant par la suite bruns, puis acajou (apparition des conidies). Sur pomme de terre le développement est moindre. Sur milieux glucosés, maltosés et saccharosés, le champignon végète bien; aucune attaque des sucres n'a pu être mise en évidence. Le lait est coagulé avec destruction du caillot et peptonisation de la caséine; le sérum coagulé n'est pas iquéfié; nous obtenons une liquéfaction de la gélatine en moins de 6 jours. La gélose ordinaire constitue un mauvais milieu; la présence de sucre accélère la végétation.

L'optimum cultural a été recherché en cultivant le champignon aux différentes températures comprises entre $+16^{\circ}$ et $+44^{\circ}$ dans des étuves réglées. Il est compris entre $+30^{\circ}$ et $+34^{\circ}$; l'organisme végète encore assez bien à $+36^{\circ}$, $+37^{\circ}$, mais cesse de croître à $+38^{\circ}$, $+39^{\circ}$.

Sur la gélose maltosée on observe la diffusion d'un pigment brun acajou.

Nous n'avons pas obtenu d'effets pathogènes en injectant le parasite par voie sous-cutanée, intramusculaire et intraveineuse, chez le Cobaye et le Lapin. Nous n'avons pu, faute de matériel, pratiquer d'expériences par inoculation sous les ongles d'animaux convenables.

Les caractères de ce champignon correspondent à ceux du genre *Allescheriella*, dont nous ne connaissons que très peu d'espèces [une isolée au Brésil, *A. uredinoides*, trouvée sur des écorces et des mousses; une *Acremoniella* (*Allescheriella*) *tarchiniana*, isolée d'une lésion gommeuse de sillons sous-mammaires, que R. Cifferri et Balducci considèrent comme un sous-genre d'*Acremoniella*].

Nous proposons, pour notre organisme, le nom d'*Acremoniella* (*Allescheriella*) *unguis* n. sp. C'est la première fois à notre connaissance que l'on signale une onychomycose à *Acremoniella*.

La médication iodée intensive, échelonnée sur une période de plus d'une année et comprenant des applications locales de teinture d'iode (après expulsion spontanée ou ablation de l'ongle), et un traitement général (ingestion d'iodure de potassium) ont amené la guérison totale.

PHYSIOLOGIE. — Action des anoxémies sur la motricité intestinale.

Note de MM. **R. GRANDPIERRE** et **CLAUDE FRANCK**, présentée par M. Léon Binet.

On admet généralement, en accord avec les observations des auteurs classiques, que l'asphyxie provoque une exagération des mouvements intestinaux. Nous avons pu constater, par contre, que le déficit pur d'oxygène produit une diminution de la motricité intestinale; le fait a été, du reste, confirmé récemment par certains expérimentateurs étrangers (Weltz et von Werz).

La diversité des effets provoqués, au niveau de l'intestin, par les différents types d'anoxémie, nous a conduits à étudier les modalités réactionnelles de cet organe vis-à-vis des anoxémies hyper et hypocapniques, et à en analyser les mécanismes.

Toutes nos expériences ont été réalisées sur le chien chloralosé; elles ont trait à des anoxémies de courte durée, se poursuivant pendant 1 à 6 minutes; les observations ont toujours été faites avant l'arrêt respiratoire. L'anoxémie était provoquée soit par l'inhalation, à travers un jeu de soupapes de Tissot permettant la séparation de l'air inspiré et de l'air expiré, de mélanges gazeux préparés dans un spiromètre de Tissot et composés d'azote, d'oxygène et dans certains cas d'anhydride carbonique en proportions variables, soit par oblitération plus ou moins complète de la trachée, soit enfin par respiration dans un espace clos.

Pour interroger le tonus et la motricité de l'intestin, nous avons utilisé la technique classique qui consiste à introduire, dans les segments intestinaux dont on désire explorer l'activité, des ballonnets en baudruche, remplis de liquide à 38° et en relation avec un vase de pression, lui-même relié à un tambour enregistreur de Marey.

Nous avons pu ainsi constater que l'anoxémie hypocapnique provoque toujours une diminution nette et immédiate de l'activité motrice de l'intestin, s'accompagnant généralement d'une chute de tonus. Le retour à la respiration en atmosphère de composition normale est souvent suivi d'une phase d'hypercinésie passagère.

Dans l'anoxémie hypercapnique, au contraire, on observe toujours une élévation du tonus intestinal et une augmentation parfois très importante de l'activité motrice de l'intestin, se poursuivant, dans certains cas, après la cessation de l'asphyxie.

Ainsi les deux types d'anoxémie déterminent des effets essentiellement différents au niveau de l'intestin.

L'action du déficit d'oxygène sur l'intestin s'exerce à la fois par un mécanisme local et un mécanisme central. Les expériences réalisées sur l'intestin isolé en survie montrent bien que le défaut d'oxygénation de la préparation provoque une inhibition; mais, chez l'animal entier, cette action locale n'est probablement pas la plus importante. Nous avons pu, en effet, constater que, chez le chien chloralosé dont on avait sectionné les nerfs splanchniques, les nerfs pneumogastriques et les divers filets nerveux aboutissant à l'anse intestinale observée, tous les types d'asphyxie ne provoquent plus de modifications des mouvements intestinaux, à condition toutefois que l'anoxémie ne soit pas trop importante (mélanges gazeux contenant plus de 3 % d'oxygène). L'action inhibitrice du manque d'oxygène s'exerce donc principalement par un mécanisme central; la voie efférente se trouve située dans les nerfs splanchniques car, ainsi que nous l'avons vu au cours de diverses expériences, l'effet ne se produit plus pour des anoxémies modérées après section bilatérale des nerfs

grands et petits splanchniques. Une partie de l'action est due à un mécanisme purement nerveux, puisque l'ablation des glandes surrénales ne fait pas disparaître complètement le phénomène, et une autre partie est imputable à la libération d'adrénaline par les surrénales. Nous pensons en outre que, dans le cas d'anoxémie très intense, la sécrétion d'adrénaline par les surrénales peut se faire par action directe du manque d'oxygène sur la glande, ce qui explique que l'on peut encore observer une légère inhibition intestinale même chez l'animal à nerfs splanchniques sectionnés ou à intestin énervé.

Au cours de l'anoxémie hypercapnique, les mêmes mécanismes entrent en jeu. La différence dans les effets observés tient à la superposition de l'action du CO_2 à celle du déficit d'oxygène. Cette action du CO_2 s'exerce par un mécanisme central; déjà Houssay et Hug avaient montré que chez un chien dont la tête perfusée ne restait liée au tronc que par l'intermédiaire des nerfs vagues, l'asphyxie de la tête entraînait une augmentation des contractions de l'intestin. Nous avons pu observer, en outre, que, chez le chien à nerfs pneumogastriques sectionnés, mais à nerfs splanchniques intacts, l'anoxémie hypercapnique provoque une diminution de la motricité intestinale et une chute de tonus comme le fait l'anoxémie hypocapnique.

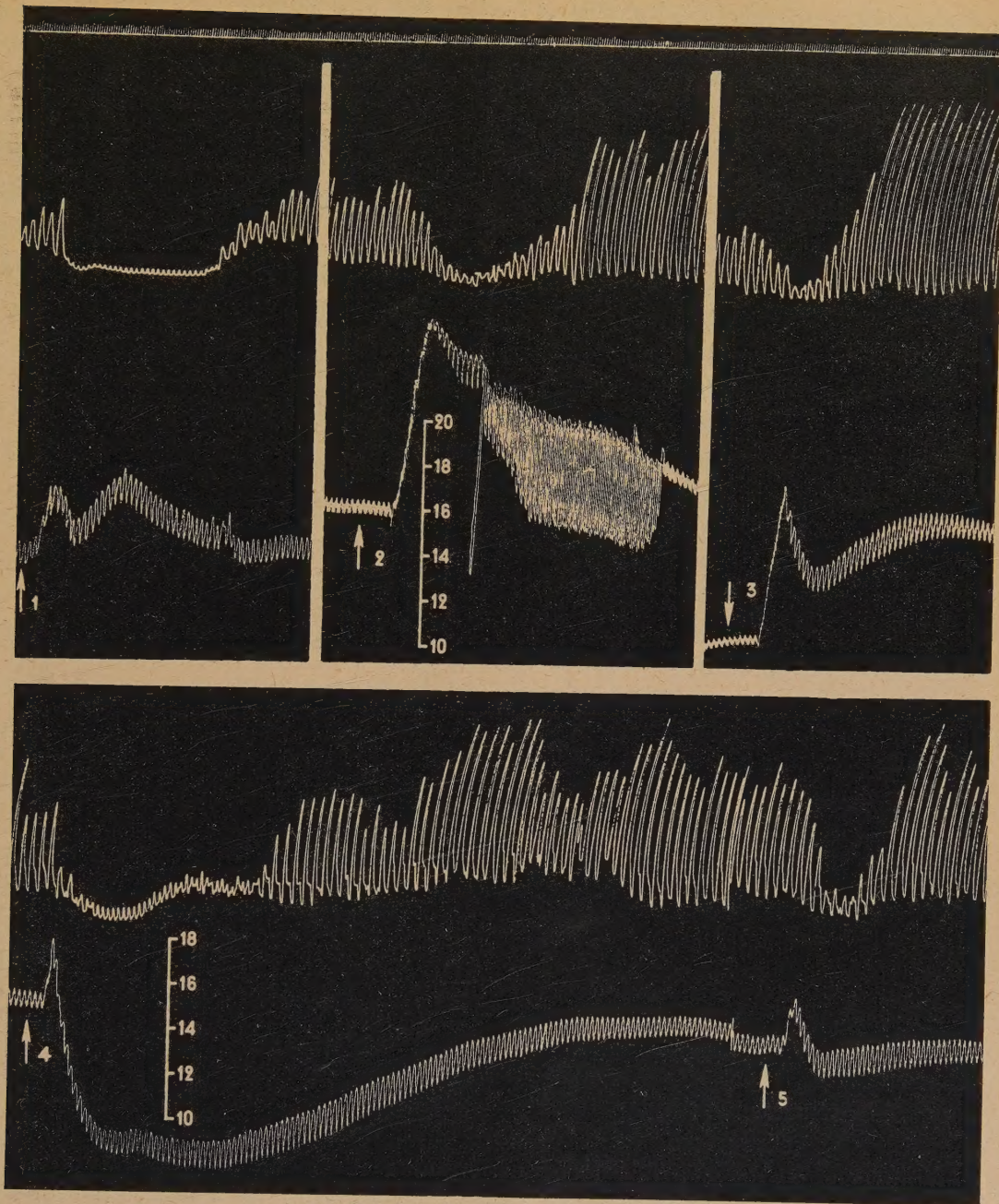
Il s'agit bien ici de l'action centrale du CO_2 , puisque l'inhalation d'un mélange gazeux contenant 10 % de CO_2 dans de l'air, additionné de 2,5 % d'oxygène de façon à maintenir la tension partielle de l'oxygène à un taux normal, détermine l'augmentation du tonus et de l'activité motrice de l'intestin chez l'animal entier, et ne provoque plus de modifications notables de la motricité et du tonus intestinaux chez l'animal à nerfs pneumogastriques sectionnés.

On est donc en droit de conclure de l'ensemble de cette étude que le déficit en oxygène de l'air inspiré entraîne toujours une diminution de la motricité de l'intestin plus ou moins importante selon le degré d'anoxémie. Cette inhibition est provoquée par un mécanisme direct local au niveau de l'organe même, mais surtout par une action sur les centres nerveux inhibiteurs de l'intestin; cependant, lorsque l'anoxémie est compliquée d'une hypercapnie, l'effet inhibiteur est masqué, et l'hypermotricité que l'on observe est due à l'action du CO_2 sur les centres intestino-moteurs.

PHARMACODYNAMIE. — *A doses appropriées, les alcaloïdes de l'ergot sont-ils doués d'une activité sympathicosthénique?* Note ⁽¹⁾ de M. **RAYMOND-HAMET**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Bien que les alcaloïdes de l'ergot aient été longtemps considérés comme seuls capables de provoquer l'inversion des effets adrénaliniques, de nombreux auteurs ont constaté, à la suite de F. A. Hartman, qu'en réalité ils augmentent souvent l'hypertension adrénalinique au lieu de l'inverser. L. J. Bussell en a

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} mai 1944.



Expérience du 8 juillet 1927. — Chien de 7^{kg}, anesthésié par le chloralose (12^{cs} par kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1^o temps en secondes; 2^o et 4^o contractions de la musculature circulaire de l'intestin grêle enregistrées par la méthode du ballon; 3^o et 5^o modifications de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. Aux points marqués par les flèches, on a injecté, dans la saphène, en 1, 2, 3 et 5, 0^{mg},06; en 4, 2^{mg} d'adrénaline. L'animal a reçu, entre 1 et 2, 1^{mg} puis 3^{mg},5, entre 2 et 3, 3^{mg},5 puis 7^{mg} de tartrate d'ergotamine. Tracés réduits d'un tiers.

conclu qu'ils renforcent véritablement l'action de l'adrénaline; ce seraient donc des *sympathicosthéniques*.

Nous avons déjà signalé que, même aux doses où ils ne modifient que fort peu ou même augmentent les effets hypertenseurs de l'adrénaline, les alcaloïdes de l'ergot paralysent les vaso-constricteurs adrénalino-sensibles. S'ajoutant à ces observations, d'anciennes constatations, restées inédites, nous ont prouvé définitivement que les alcaloïdes de l'ergot ne peuvent être tenus pour des poisons sympathicosthéniques.

Au début de l'expérience, dont nous reproduisons ici les tracés, l'injection de 0^{mg},06 d'adrénaline a élevé la pression carotidienne de 30^{mm} de Hg et produit un arrêt total et durable du péristaltisme de l'intestin grêle qui ne s'est rétabli qu'assez longtemps après que cette pression était revenue à son niveau originel. Après administration de 0^{mg},65 de tartrate d'ergotamine par kilogramme, la même dose d'adrénaline qu'auparavant éleva la pression carotidienne de 81^{mm} de Hg, mais ne provoqua plus qu'une diminution de l'amplitude des contractions intestinales, si peu durable que celles-ci étaient déjà devenues beaucoup plus amples qu'initialement, alors que cette même pression se trouvait encore bien au-dessus de son niveau originel. Enfin quand l'animal eût été soumis à l'action d'une dose totale de 2^{mg},15 de tartrate d'ergotamine par kilogramme, l'adrénaline, toujours à la même dose, haussa encore la pression carotidienne de 68^{mm} de Hg, mais n'entraîna plus qu'une diminution faible et passagère de l'amplitude des contractions intestinales, qui devint très rapidement beaucoup plus grande qu'initialement, et cela bien que ladite pression fût alors loin d'être revenue au niveau où elle se trouvait avant l'injection d'adrénaline. Injectée à ce moment, une dose de 2^{mg} d'adrénaline provoqua, en même temps qu'une hypotension de 76^{mm} de Hg, un arrêt total et assez durable du péristaltisme intestinal. Injectée ensuite, une dose de 0^{mg},06 d'adrénaline abaissa la pression de 7^{mm} de Hg, et ne fut suivie que d'une diminution fugace de l'amplitude des contractions de l'intestin.

Sachant que les effets intestino-inhibiteurs de l'adrénaline résistent beaucoup plus que son action vaso-constrictive à l'influence des paralysants du sympathique, on doit conclure de nos expériences que les alcaloïdes de l'ergot ont un pouvoir exclusivement sympathicolytique. Si, dans certains cas, ils laissent subsister et même renforcent les effets hypertenseurs de l'adrénaline, c'est surtout, comme nous l'avons déjà signalé, parce que le cœur, qu'ils dépriment fortement, subit si puissamment l'action antagoniste de l'adrénaline que l'inversion de l'action vaso-motrice de cette dernière qu'ils provoquent s'en trouve complètement masquée.

La séance est levée à 15^h 45^m.

A. Lx.